



# **Revêtements nanostructurés pour la protection des métaux dans les environnements marins**

**Par Jean-Denis Brassard**

**Thèse présentée à l'Université du Québec à Chicoutimi en vue de l'obtention  
du grade de Philosophiae doctor (Ph.D.) en ingénierie**

Québec, Canada

© Jean-Denis Brassard, 2016

## RÉSUMÉ

Situées surtout dans les régions côtières et en mers, les installations de forage et d'exploitation pétrolières sont soumises à l'année à un environnement corrosif et en saison hivernale au givrage en conditions d'embruns marins. La glace recouvrant les structures et les surfaces exposées dans cet environnement marin, constitue une entrave sérieuse à la sécurité des travailleurs en raison des chutes de glace, des surcharges pouvant causer des défaillances structurelles majeures et d'autre part nuire au bon fonctionnement des appareils et détecteurs spécialisés qui requièrent alors plus d'entretien. Bien que plusieurs facteurs influencent l'adhérence et l'accumulation de la glace, l'aspect des propriétés de l'interface reste le seul facilement contrôlable. En modifiant cette interface, on pourrait concevoir un revêtement résistant à la corrosion, dit glaciophobe donc auquel la glace n'y adhère pas ou ne s'y accumule pas.

En s'inspirant de la feuille de Lotus, qui est naturellement superhydrophobe, on pourrait recréer des structures comparables sur les métaux, qui pourraient avoir un effet sur les propriétés glaciophobes. La faible mouillabilité de la feuille de Lotus, à la surface de laquelle l'eau liquide est fortement repoussée, est attribuable à : 1. Des microrugosités; 2. Des nanorugosités; 3. La présence de molécules hydrophobes en surface des nanorugosités. Ce mélange de rugosités hydrophobes à deux échelles fait réduire le contact direct de l'eau avec la structure solide, permettant l'adsorption d'air, et augmentant ainsi l'angle de contact. Si la fraction solide en présence de glace diminue de la même façon qu'avec l'eau liquide, ou selon un mécanisme similaire, on devrait s'attendre à ce qu'un revêtement superhydrophobe soit d'autant plus efficace à réduire l'adhérence et l'accumulation de la glace, que son angle de contact s'approche de la valeur théorique maximale de 180°. L'objectif de cette recherche est de vérifier qu'un matériau superhydrophobe peut diminuer l'adhérence et l'accumulation de la glace tout en conservant de bonnes propriétés anticorrosion.

Afin de vérifier cette assertion, trois familles de nouveaux revêtements micros et nanostructurés, identifiées par les lettres A, B, et C, ont été développés de façon à pouvoir en déterminer l'efficacité glaciophobe en relation avec l'angle de contact particulier à chaque structure obtenue. Les revêtements ont tous été optimisés pour que l'angle de contact et l'adhérence au substrat soient maximaux. Les trois revêtements optimisés sont les suivants :

Le revêtement A a été développé pour application sur l'acier galvanisé. Les microrugosités créées sont celles de la structure de la couche du zinc électrodéposé en surface et les nanorugosités sont celles créées par le film de silicone copolymérisé nanostructuré. Un temps optimal de 10 min a été retenu pour l'électrodéposition du zinc, ce dernier maximisant l'angle de contact à 155° lorsqu'enduit d'un film de silicone de 100 nm d'épaisseur.

Le revêtement B a été développé pour application sur un alliage d'aluminium. Les microrugosités créées sont celles de la microstructure granulaire obtenue par gravure de l'aluminium immergé dans un bain de HCl et les nanorugosités sont celles créées d'un même film nanostructuré de silicone copolymérisé. La valeur optimale du temps de gravure est de 8 minutes et donne l'angle de contact le plus élevé à 154°, lorsqu'enduit du même film de silicone de 100 nm d'épaisseur déposé sur le revêtement A.

Le revêtement C a été développé pour être appliqué indifféremment sur tout substrat dégraissé d'aluminium ou d'acier. Les microrugosités et les nanorugosités sont celles créées par les agrégats de nanoparticules de ZnO rendues hydrophobes mélangées au silicone qui sont pulvérisées sur une couche d'apprêt composée de silicone et de polyméthylhydrosiloxane. On obtient alors un produit composite rigide où les nanoparticules de ZnO enrobées de silane sont imbriquées dans le réseau nanostructuré de silicone



copolymérisé. Le revêtement C produit de cette façon satisfaisait à la norme ASTM d'adhérence à un substrat, mais n'est pas superhydrophobe, restant seulement hydrophobe avec un angle de contact réduit de 123°.

Tous les revêtements optimisés développés montrent un niveau de résistance à la corrosion beaucoup plus élevé que leur substrat tant en polarisation qu'en impédance électrochimique. Toutefois aucune relation entre l'hydrophobicité et le niveau de résistance à la corrosion n'a été établie. Il a seulement été déterminé que ce sont la nature chimique de l'interface, à savoir ses propriétés électriques en isolation, son hydrophobicité et la présence d'air, de même que l'épaisseur qui sont les deux aspects essentiels à respecter pour avoir de bonnes propriétés anticorrosion.

Les trois revêtements A, B, et C ont été évalués quant à la réduction d'adhérence et d'accumulation évaluée dans les environnements givrants rencontrés en mer arctique. En première position, le revêtement superhydrophobe B avec un angle de contact de 154° et un facteur de réduction l'adhérence (ARF) de la glace sur l'aluminium de 14 et de la quantité accumulée 5 % moindre. En seconde position, le revêtement superhydrophobe A avec un angle de contact de 155° et un facteur ARF de 6, lequel n'a pas été évalué en accumulation; et en troisième position le revêtement hydrophobe C avec un facteur de réduction de 3, lequel ne réduit pas la masse de glace accumulée.

Deux mécanismes ont été trouvés responsables de l'adhérence à la glace sur les revêtements développés soient : 1. l'effet d'ancrage diminué par la présence de nanorugosités hydrophobes recouvrant les microrugosités pouvant adsorber de l'air et 2. L'effet de la quantité d'air adsorbé dans la structure de l'interface, à savoir que pour des angles de contact égaux, si la quantité d'air augmente dans la microstructure, donc un  $R_{rms}$  plus élevé, ferait que l'adhérence serait diminuée. Le fait que le revêtement B possède un ARF plus élevé que le revêtement A, alors qu'ils ont un angle de contact semblable, à 1° près, est expliqué par le fait que la valeur des hauteurs des microrugosités  $R_{rms}$  y est plus élevée.

Les essais d'accumulation en embruns marins ont permis d'observer que le revêtement superhydrophobe accumulait moins de glace que ceux hydrophobe et hydrophile. Cette diminution peut s'expliquer par le fait que les gouttelettes d'eau surfondues vont rouler sans y adhérer à cause de la nature superhydrophobe. Sur la base de calculs effectués à partir des forces de gravité agissant sur un dépôt de glace accolé à un cylindre, les meilleurs revêtements glaciophobes devraient avoir un ARF d'au moins 100 pour que : 1. L'adhérence soit réduite de 99 %; et 2. L'auto-délestage des collecteurs fixes se produise avec des dépôts de glace de quelques centimètres d'épaisseur.

Les éléments d'originalité de ce travail sont :

1. L'utilisation de copolymères hydrophobes pour l'élaboration de revêtement nanostructurés superhydrophobes, qui ont l'avantage d'offrir des propriétés mécaniques de résistance et d'adhérence supérieures à celle d'un polymère unique;
2. L'amélioration de l'équation de Cassie-Baxter en introduisant les hauteurs des micros et des nanorugosités;
3. La détermination des valeurs de ARF nécessaires pour qu'il y ait autodélestage d'un substrat glaciophobe où y est accolé quelques centimètres de glace;
4. La recommandation d'une méthode pour modifier un revêtement résistant à la corrosion déjà existant pour le rendre glaciophobe.

Le développement des revêtements micro et nanostructurés possédant des propriétés glaciophobes est en constante évolution. Dans ce contexte, on se doit d'approfondir davantage la compréhension des mécanismes en jeu tant en adhérence et qu'en accumulation de la glace, et ce sur des substrats variés en relation avec leurs états de surface. Sur la base des résultats obtenus, il est possible de suggérer les principales recommandations suivantes :

1. Modéliser de façon analytique l'adhérence et l'accumulation de la glace dans le but de concevoir des revêtements encore plus efficaces;
2. Disposer de l'appareillage permettant l'étude de l'effet l'air adsorbé à l'interface sur l'adhérence de la glace;
3. Explorer de nouvelles avenues ou solutions potentiellement efficaces à mitiger l'accumulation de givre;
4. Rédiger des publications scientifiques proposant des procédures expérimentales normalisées permettant l'évaluation des revêtements dans des conditions représentatives de celles des embruns marins givrants.

Jean-Denis Brassard

# TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ .....	ii
TABLE DES MATIÈRES .....	v
LISTE DES TABLEAUX .....	x
LISTE DES FIGURES .....	xi
LISTE DES ABBRÉVIATIONS ET DES SYMBOLES .....	xix
REMERCIEMENTS .....	xxi
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION .....	22
1.1. Mise en contexte .....	22
1.2. Méthodes de protection .....	25
1.3. Facteurs contrôlant l'adhérence de la glace .....	28
1.4. Hypothèse .....	28
1.5. Objectifs de la recherche .....	29
1.6. Originalité de la recherche proposée .....	30
1.7. Contenu des chapitres .....	32
CHAPITRE 2 : REVUE DE LITTÉRATURE .....	33
2.1. Glossaire .....	33
2.2. L'angle de contact .....	36
2.3. Thermodynamique de la mouillabilité .....	37
2.3.1. Équation de Young .....	37
2.3.2. Équation de Wenzel .....	39
2.3.3. Équation de Cassie-Baxter .....	40

2.3.4. Transition Wenzel à Cassie Baxter .....	41
2.4. La superhydrophobicité .....	42
2.4.1. L'effet Lotus .....	42
2.5. Comment rendre un substrat superhydrophobe .....	45
2.5.1. Méthodes descendantes «par arrachement» .....	45
2.5.2. Méthodes ascendantes «par déposition» .....	49
2.6. Comment résiste un revêtement superhydrophobe à la corrosion .....	51
2.7. Comment un revêtement superhydrophobe peut minimiser l'accumulation et l'adhérence de la glace .....	55
CHAPITRE 3 : MÉTHODOLOGIE .....	62
3.1. Substrats métalliques .....	62
3.1.1. Préparation des échantillons .....	62
3.2. Texturation des échantillons .....	64
3.2.1. Création des microrugosités .....	64
3.3. Obtention des nanorugosités hydrophobes .....	66
3.3.1. Incorporation de nanoparticules d'oxyde de zinc dans le silicone .....	69
3.4. Caractérisation des revêtements .....	72
3.4.1. Angle de contact .....	72
3.4.2. Examen de la texture superficielle .....	74
3.4.3. Analyse par diffraction des rayons X.....	75
3.4.4. Analyse par absorption des infrarouges.....	76
3.4.5. Adhérence des revêtements aux substrats .....	76
3.4.6. Estimation de l'épaisseur des revêtements .....	77

3.5. Propriétés anticorrosion .....	78
3.5.1. Essai de polarisation (Tafel) .....	79
3.5.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (eis).....	80
3.6. Caractère glaciophobe.....	83
3.6.1. Essai d'adhérence à la glace .....	83
3.6.2. Accumulation de givre sous conditions d'embruns marins.....	89
CHAPITRE 4 : REVÊTEMENT A : FILM NANO-MICROSTRUCTURÉ DE SILICONE SUR L'ACIER GALVANISÉ .....	92
4.1. Optimisation du temps d'électrodéposition du zinc. ....	92
4.2. Variation de l'épaisseur du film de silicone .....	98
4.3. Analyses chimiques du revêtement optimisé.....	102
4.4. Études comparatives : corrosion et adhérence de la glace. ....	105
4.4.1. Évaluation de propriétés anticorrosion .....	107
4.4.2. Évaluation des propriétés glaciophobes.....	114
4.5. Application en grande échelle .....	116
4.6. Conclusions préliminaires .....	117
CHAPITRE 5 – REVÊTEMENT B APPLICABLE À L'ALUMINIUM .....	118
5.1. Conditions optimales de préparation.....	118
5.1.1. Conditions retenues pour la gravure chimique de l'aluminium .....	118
5.1.2. Variation de l'épaisseur du film nanostructuré de silicone. ....	119
5.2. Analyses chimiques.....	126
5.3. Études comparatives : corrosion et adhérence de la glace .....	130
5.3.1. Évaluation des propriétés anticorrosion .....	130

5.3.2. Évaluation des propriétés glaciophobes.....	135
5.3.3. Efficacité à réduire la quantité de glace accumulée.....	136
5.4. Conclusions préliminaires .....	138
CHAPITRE 6 – REVÊTEMENT C : NANOCOMPOSITE DE SILICONE ET DE NANOPARTICULES HYDROPHOBE .....	139
6.1. Obtention des nanoparticules hydrophobes. ....	140
6.2. Élaboration de la couche d'apprêt .....	145
6.2.1. Détermination de l'épaisseur optimale de la couche d'apprêt. ....	146
6.3. Maximisation de l'adhérence du revêtement nanocomposite.....	151
6.4. Études comparatives : corrosion et adhérence de la glace .....	154
6.4.1. Évaluation des propriétés anticorrosion .....	158
6.4.2. Évaluation des propriétés glaciophobes.....	163
6.4.3. Efficacité à réduire la quantité de glace accumulée.....	165
6.1. Conclusions préliminaires .....	166
CHAPITRE 7 : DISCUSSION.....	168
7.1. Quel est le meilleur revêtement en termes de propriétés glaciophobes, de niveau d'application et encore d'adhérence avec les substrats métalliques comme l'aluminium et l'acier?.....	169
7.1.1. Diagrammes de Kiviat .....	172
7.1.2. Applications stratégiques des nouveaux revêtements .....	176
7.2. Quelle est la relation entre l'adhérence du revêtement à la glace et l'angle de contact, le niveau de superhydrophobicité, et les micros et nanorugosités superficielles reproduisant celles de la feuille de Lotus? .....	177

7.3. Quel est le mécanisme responsable de la diminution de l'accumulation de glace? .....	188
7.4. Quelles sont les conditions nécessaires pour qu'il y ait auto-délestage? ....	191
7.5. Comment modifier une peinture commerciale de façon à en augmenter l'efficacité à réduire l'adhérence de la glace tout en en augmentant en même temps la résistance à la corrosion? .....	194
7.6. Existe-t-il une relation entre les propriétés de résistance à la corrosion et les niveaux de mouillabilité ou d'hydrophobicité? .....	195
7.7. Originalité du travail.....	198
CHAPITRE 8 : CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS .....	199
8.1. Effet Lotus et superhydrophobicité.....	199
8.2. Conception et fabrication de nouveaux revêtements micros nanostructurés	200
8.3. Identification des revêtements jugés les meilleurs .....	203
8.4. Adhérence de la glace, mouillabilité, micro et nanorugosités. ....	204
8.5. Hydrophobicité, réduction de la quantité de glace accumulée et autodélestage	205
8.6. Recommandations.....	205
RÉFÉRENCES .....	207
Annexe A.....	213

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Matériaux susceptibles d'être utilisés pour obtenir une nanostructure hydrophobe.....	66
Tableau 2 : Épaisseur de silicone en fonction du %m. dans le toluène. ....	69
Tableau 3 : Dénomination et description des variations du revêtement développé..	71
Tableau 4 : Norme ASTM d'adhérence de revêtement à des substrats.....	77
Tableau 5 : Comparaison de l'angle de contact (CA) mesuré à la valeur calculée selon le modèle de Cassie-Baxter. ....	96
Tableau 6 : Résultats des essais de corrosion. ....	108
Tableau 7 : Résultats des différents substrats en adhérence de la glace. ....	114
Tableau 8 : Résultats des essais de polarisation. ....	131
Tableau 9 : Masse de glace accumulée en condition d'embruns marins simulés à - 10 °C.....	136
Tableau 10 : Propriétés des films évalués de façon comparative. ....	157
Tableau 11 : Sommaire des résultats des tests de polarisation des quatre échantillons. ....	159
Tableau 12 : Caractéristiques des trois nouveaux revêtements développés. ....	170
Tableau 13 : Ratio des hauteurs des microrugosités et des hauteurs des nanorugosités des meilleurs revêtements A. B et C. ....	187
Tableau 14 : Conditions de l'auto-délestage des trois revêtements développés et de deux produits hypothétiques.....	193



## LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Trois zones autour d'une plateforme pétrolière en mer où les givrages atmosphériques et d'embruns marins peuvent être particulièrement actifs. ....	23
Figure 2 : Glace d'embrun marin accumulée en mars 1956 sur le USS Glacier [1]. ..	25
Figure 3 : Angles de contact sur des surfaces solides : (a) superhydrophile (b) hydrophile (c) hydrophobe et (d) superhydrophobe. ....	37
Figure 4 : Goutte d'eau en équilibre sur une surface solide, telle que présentée par Young. ....	38
Figure 5 : Effet des rugosités sur la mouillabilité selon Wenzel. ....	39
Figure 6 : Facteur de rugosité de Wenzel définissant le rapport de la surface vraie (ligne bleue) à la surface apparente (ligne rouge). ....	39
Figure 7 : Effet des rugosités d'une surface biphasée (solide en contact avec l'air) sur la mouillabilité selon Cassie-Baxter. ....	40
Figure 8 : Gouttes d'eau sur des feuilles de trèfle à grandeur nature. ....	43
Figure 9 : Goutte d'eau sur une feuille de lotus ( <i>Nelumbo nucifera</i> ). ....	43
Figure 10 : Microstructure de la feuille de lotus montrant des microrugosités de 10µm réparties enduite d'une couche nanostructurée tel que montré par Neinhuis et Barthlott [12], (GR = 2000X).....	44
Figure 11 : Valeur d'ARF de la glace sur des échantillons superhydrophobes tels que déterminés par centrifugeuse. ....	60
Figure 12 : Échantillons : d'acier (haut) et d'aluminium (bas) utilisés dans la thèse. ..	62
Figure 13 : principaux composés chimiques du silicone 1035. ....	67
Figure 14 : Pulvérisateur à air comprimé utilisé pour les revêtements.....	68
Figure 15 : Patron de pulvérisation de la solution sur l'acier recouvert de zinc. ....	68
Figure 16 : Patron de pulvérisation sur l'aluminium.....	68
Figure 17 : Goutte d'environ 5 µl dont l'angle de contact est de 100°. ....	72

Figure 18 : Goutte d'eau 5 $\mu$ l (1.5 mm de diamètre) déposée sur une surface superhydrophobe encore attachée à la seringue.....	73
Figure 19 : Hystérésis de l'Angle de contact sur une surface.....	74
Figure 20 : Cellule électrochimique à 3 électrodes utilisée dans les essais de corrosion. ....	78
Figure 21 : Courbe de polarisation théorique avec les droites de Tafel. ....	79
Figure 22 : Diagrammes de Nyquist (droite) et diagrammes de Bode obtenus après les essais eis [81]. ....	82
Figure 23 : Dessin de la lame utilisée pour mesurer l'adhérence de la glace.....	84
Figure 24 : Lames centrifugées. (a) référence en aluminium, (b) aluminium recouvert d'un revêtement et (c) aluminium avec un coupon d'acier encastré. ....	84
Figure 25 : Vue en plan de la chambre climatique où les lames sont givrées. ....	85
Figure 26 : Support spécialement conçu pour le givrage simultané des extrémités des lames. ....	86
Figure 27 : Dépôt typique de givre sur une lame d'aluminium. ....	86
Figure 28 : Centrifugeuse mesurant l'adhérence. ....	87
Figure 29 : Générateurs d'embruns marins. ....	89
Figure 30 : Zone d'accumulation sous embruns marins où sont placés les collecteurs fixes: un cylindre et deux plaques d'acier. ....	90
Figure 31 : Microstructure à 5000X de grossissement de la couche de à quatre temps d'électrodéposition (a) 2 minutes (b) 5 minutes (c) 10 minutes (d) 15 minutes. ....	93
Figure 32 : Angle de contact de l'eau sur les microstructures de Zn .....	94
Figure 33 : Angle de contact sur la microstructure de Zn enduite de silicone. ....	95
Figure 34 : Hystérésis de l'angle de contacts en fonction du temps d'électrodéposition. ....	98
Figure 35 : Microphotographies à 1000X de grossissement montrant les microrugosités superficielles l'acier galvanisé recouvert de films de silicone à différentes concentration (a) 0 %m, (b) 5 %m, (c) 15 %m et (d) 30 %m.....	99

Figure 36 : (a) angles de contact et (b) son hystérésis du film de silicone déposé sur l'acier zingué en fonction de la concentration.....	100
Figure 37 : Substrat d'acier zingué pendant 10 minutes enduit d'une fine couche de silicone de 100 nm montrant la micro et la nano structure (a) Gr : 5000X et (b) Gr : 10 000X. ....	102
Figure 38 : Schéma illustrant l'état de surface de la couche de zinc électrodéposé avec au-dessus un film de silicone nanostructuré. ....	103
Figure 39 : Spectre de diffraction des rayons X de la couche de zinc électrodéposé sur l'acier .....	103
Figure 40 Spectre infrarouge du film de silicone de 100 nm. L'encadré montre le spectre à haute intensité du film .....	104
Figure 41 : Images SEM à un grossissement de 1000X : (a) acier nettoyé (b) acier nettoyé recouvert de 100 nm silicone rendu hydrophobe (c) couche de zinc hydrophile et (d) couche de zinc recouverte d'un film de 100 nm de silicone. Les gouttelettes d'eau de 5 $\mu$ l apparaissent aux coins supérieurs gauches. ....	105
Figure 42 : Courbes potentio-dynamiques (a) acier nettoyé, (b) acier nettoyé recouvert de 100 nm de silicone, (c) couche de zinc hydrophile et (d) couche de zinc rendu superhydrophobe par 100 nm de silicone. ....	107
Figure 43 : Explication du phénomène de corrosion des substrats. Les images à droite sont les images obtenues par SEM et celles du milieu sont une représentation des formes des gouttes d'eau. ....	110
Figure 44 : Analyse eis de l'acier tel que reçu. (a) diagramme de Nyquist, (b) et (c) diagrammes de Bode et (d) circuit équivalent. ....	111
Figure 45 : Analyse eis acier recouvert de Zn et enduite de silicone à 5% <i>m</i> . (a) diagramme de Nyquist, (b) et (c) diagrammes de Bode et (d) circuit équivalent.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Figure 46 : Diagramme de Nyquist de l'acier tel que reçu (triangle rouge) superposé à celui de l'acier galvanisé superhydrophobe (carré noir). ....	113

Figure 47 : ARF des échantillons en fonction de l'angle de contact : (a) acier zingué superhydrophile, (b) l'acier nettoyé hydrophile, (c) l'acier tel que reçu recouvert de silicone hydrophobe et (d) acier galvanisé superhydrophobe.....	115
Figure 48 : Angle de contact de l'aluminium gravé enduit d'un film de silicone à différents %m.....	119
Figure 49 : Hystérésis de l'Angle de contact des échantillons d'aluminium gravé enduits d'un film de silicone à différents %m.....	121
Figure 50 : rugosité $R_{rms}$ des échantillons d'aluminium gravé enduits d'un film de silicone à différents %m.....	122
Figure 51 : Images SEM à 1000X de grossissement de l'aluminium gravé enduit de films de silicone de (a) 0 %m. (b) 5 %m. (c) 15 %m. et (d) 30 %m. Au coin supérieur gauche de chaque image, on peut voir la goutte d'eau de 5 $\mu$ l utilisée pour mesurer l'angle de contact caractérisant la mouillabilité correspondant à son état de surface. ....	123
Figure 52 : Micro et nanorugosités à 3000 et 6000X du substrat d'aluminium grave et enduit de silicone .....	124
Figure 53 : Diffractogramme des rayons X de l'échantillon d'aluminium gravé enduit d'un film de silicone à 5 %m. ....	126
Figure 54 : Spectres EDX des échantillons d'aluminium gravé enduits de films de silicone de trois épaisseurs différentes. ....	127
Figure 55 : Spectres IR des échantillons d'aluminium gravés enduits d'un film de silicone de différentes épaisseurs.....	128
Figure 56 : (a) Spectres d'absorption IR des films de silicone de différentes épaisseur et (b) aire sous la courbe des pics $CH_3$ . ....	129
Figure 57 : Courbe de polarisation d'un échantillon d'aluminium tel que reçu (rouge) comparée à celle d'un échantillon d'aluminium gravé avec un film de silicone superhydrophobe (noir). ....	130

Figure 58 : Résultats eis de l'échantillon d'aluminium tel que reçu (a) Diagramme de Nyquist, (b) et (c) diagrammes de Bode et (d) circuit équivalent et représentation des micros et nanorugosités.....	133
Figure 59 : Résultats eis de l'aluminium gravé avec film superhydrophobe - (a) Diagramme de Nyquist, (b) et (c) diagrammes de Bode et (d) circuit équivalent et représentation des micros et nanorugosités.....	133
Figure 60 : Diagramme de Nyquist de l'aluminium hydrophile comparé à celui de de l'aluminium gravé superhydrophobe. ....	134
Figure 61 : Contrainte d'adhérence de la glace l'aluminium gravé et recouvert d'un film de silicone à différentes épaisseurs fonction du % m. (b) montre le facteur de réduction de l'adhérence (ARF). ....	135
Figure 62 : Cylindres givrés sous embruns marins à -20 °C (a) aluminium nettoyé, (b) aluminium gravé hydrophobe, (c)aluminium gravé superhydrophobe. ....	138
Figure 63 : Réaction chimique du ZnO avec un monomère PMHS .....	140
Figure 64 : Variations de l'angle de contact observées en fonction de la masse de nanoparticules ZnO contenues dans la solution mère de toluène et de PMHS appliquée sur l'aluminium .....	141
Figure 65 : Microphotographie à 1000X de grossissement de la couche de nanoparticules de ZnO agglomérées avec 0.5 g de PMHS. Masse de ZnO (a) 0.1 g , (b) 0.5 g , (c) 1 g et (d) 2 g.....	143
Figure 66 : Spectre infrarouge du PMHS (noir) et du dépôt composite ZnO -PMHS (rouge) .....	144
Figure 67 : Augmentation de l'angle de contact (CA) sur l'aluminium en fonction du nombre de projections par centrifugeuse de la solution mère T70.....	147
Figure 68 : Microphotographie SEM à un grossissement de 1000X de la sous-couche polymérisée après la projection de (a) 1 couche, (b) 3 couches et (c) 6 couches de la solution mère T70. (d) Spectres EDX des substrats enduits de 1, 3 et 6 couches. ....	148

Figure 69 : Augmentation des $R_{rms}$ en fonction de l'épaisseur de la couche d'apprêt obtenu à partir du mélange T70.....	149
Figure 70 : Analyse chimique par absorption IR de la couche d'apprêt formée sur l'aluminium en fonction du nombre de projections.....	150
Figure 71 : Adhérence et angle de contact du revêtement ZnO PMHS-Silicone sur la couche d'apprêt T70 en fonction du ratio massique ZnO-PMHS /silicone.....	152
Figure 72 : Microrugosité $R_{rms}$ des revêtements C à différents ratios massiques ZnO-PMHS /Silicone appliqués sur la couche d'apprêt T70. ....	153
Figure 73 : Microphotographies SEM à 1000X de grossissement des échantillons d'aluminium évalués quant aux propriétés anticorrosion et caractère glaciophobe. Au bas de chaque image une représentation schématique des variantes du revêtement. ....	155
Figure 74 : Spectre FTIR des quatre échantillons décrits à la figure précédente,leur représentation schématique nano et microrugosités et de leur effet sur la forme de la goutte d'eau.....	158
Figure 75 : Courbes de polarisation des quatre échantillons de la Figure 73.....	159
Figure 76 : Résultats EIS de l'échantillon d'aluminium tel que reçu (a) Diagramme de Nyquist, (b) et (c) diagrammes de Bode et (d) le circuit équivalent et représentation schématique de la microrugosité superficielle. ....	161
Figure 77 : Résultats EIS de l'échantillon d'aluminium avec revêtement superhydrophobe désigné T62 apprêts: (a) Diagramme de Nyquist, (b) et (c) diagrammes de Bode et (d) le circuit équivalent et une représentation de la surface.....	162
Figure 78 : Résultats EIS de l'échantillon d'aluminium enduit du la sous-couche d'apprêt désigné T70 : (a) Diagramme de Nyquist, (b) et (c) diagrammes de Bode et (d) le circuit équivalent et une représentation de la surface.....	162
Figure 79 : Résultats EIS de l'échantillon d'aluminium du troisième revêtement désigné T62 avec sous-couche T70 : (a) Diagramme de Nyquist, (b) et (c) diagrammes de Bode et (d) le circuit équivalent et une représentation de la surface.....	163
Figure 80 : Superposition des diagrammes de Nyquist des quatre échantillons. ....	163

Figure 81 : Histogramme de (a) Adhérence de la glace des variantes du revêtement C et (b) facteur de réduction (ARF) par rapport à l'aluminium.....	164
Figure 82 : Histogramme des masses de glace accumulées sur le cylindre de référence et celui enduit du revêtement C.....	165
Figure 83 : Profils comparés de glace accumulée (a) cylindre d'acier, (b) cylindre enduit du revêtement C. ....	166
Figure 84 : Diagramme de Kiviat du revêtement A.....	173
Figure 85 : Diagramme de Kiviat du revêtement B.....	174
Figure 86 : Diagramme de Kiviat du revêtement C. ....	175
Figure 87 : Diagrammes de Kiviat superposés des trois revêtements A, B et C. ....	176
Figure 88 : Adhérence de la glace mesurée de toutes les variantes développées et de tous les substrats en fonction de CA et du terme $1+\cos(CA)$ .....	178
Figure 89 : Mesures d'adhérence de la glace en fonction de $1+\cos(CA)$ et CA comparées aux valeurs publiées par quatre différents chercheurs. ....	179
Figure 90: Représentation physique des microrugosités superficielles $R_{rms}$ illustrant comment la glace adhère à un substrat en fonction de l'angle de contact.....	181
Figure 91 : Augmentation de la valeur de CA en fonction de la fraction d'air en contact avec l'eau, selon le modèle de Cassie-Baxter, pour deux substrats ayant des angles de contact sans microrugosités, de $100^\circ$ et $120^\circ$ .....	183
Figure 92 : Représentation approximative des microstructures nécessaires, dans le modèle de Cassie-Baxter, pour augmenter l'angle de contact à $150^\circ$ à partir d'un angle de contact initial de (a) $100^\circ$ et (b) $120^\circ$ . La ligne rouge pointillée définit la surface géométrique séparant l'eau et l'air absorbé et les parties du substrat solide directement en contact.....	184
Figure 93 : Reproduction approximative des microrugosités donnant un angle de contact de $150^\circ$ selon le modèle de Cassie-Baxter pour deux structures possédant des $R_{rms}$ différents. ....	185

Figure 94 : (a) Microphotographie de la feuille de lotus à 2000X de grossissement (b) reproduction des microrugosités par des cylindres, (c) vue de côté de la microstructure et (d) de la nanostructure.....	186
Figure 95 : Ratio des hauteurs des microrugosités (H) et les nanorugosités (h) reportées en fonction de (a) l'angle de contact et (b) du ARF.....	187
Figure 96 : Coupe du cylindre (a) sans et avec revêtement hydrophobe et (b) superhydrophobe à trois temps de givrage .....	189
Figure 97 : Vue rapprochée des phénomènes des gouttelettes accrétées sur le cylindre superhydrophobe : (a) roulement à la partie supérieure, (b) impact direct au centre et (c) accrochage par un défaut.....	190
Figure 98 : Modèle simplifié du dépôt de glace accumulée sur un cylindre. ....	191
Figure 99 : ARF amenant à l'auto-délestage en fonction de l'épaisseur glace accrétée.....	192
Figure 100 : Conception d'un revêtement glaciophobe à partir d'une peinture anticorrosion commerciale.....	194
Figure 101 : Résistance à la corrosion des matériaux développés en polarisation (Tafel) et en impédance.....	197



## LISTE DES ABBRÉVIATIONS ET DES SYMBOLES

CA : Angle de contact

CBD : Dépôt par bain chimique

D : Diamètre (m)

EDX : Dispersiomètre à énergie des rayons X

F : force (N)

$f_1$  : fraction de solide

$f_2$  : fraction d'air

FAS-17 : Fluoroalkylsilane

$F_f$  : force de friction

FTIR : Spectromètre à infrarouge à transformée de Fourier

g : gravité terrestre ( $9,81 \text{ m/s}^2$ )

SEM : microscope électronique à balayage

R : rayon (m)

$R_{rms}$  : Moyenne géométrique de rugosité

Rw : Ratio d'aire réelle sur l'aire apparente

XRD : Diffractomètre à rayons X

ZnO : oxyde de zinc

$\theta$  : Angle de contact ( $^\circ$ )

$T_{ice}$  : Contrainte d'adhérence en (MPa)

$\omega$ : vitesse de rotation en rad/s (Vitesse en RPM \*  $2\pi/60$  sec)

$\gamma_{sv}$  : Tension de surface solide-vapeur

$\gamma_{sl}$  : Tension de surface solide-liquide

$\gamma_{ls}$  : Tension de surface liquide-solide

%m : pourcentage massique

%v : pourcentage volumique

## REMERCIEMENTS

Je voudrais remercier la compagnie française Total SA pour le soutien financier fourni pour la complétion de cette thèse.

Merci à mes directeurs Professeur Dilip Sarkar et Professeur Jean Perron pour leur appui.

Merci aux amis du LIMA, en particulier à Mme Caroline Blackburn pour son assistance très appréciée, tant sans le chaud que dans le froid et à M. Frédéric Guérin, mon voisin, mon ami, mon conseiller spécial.

Merci à M. Jean-Louis Laforte, Professeur émérite, passionné de tout, une source d'inspiration, pour ses questionnements, ses conseils, son implication et ses encouragements sans limites.

Un merci spécial à mes amis et à ma famille pour m'avoir supporté et encouragé. Un merci spécial à Micheline et Marcel, toujours présents pour nous.

Annie, ma femme, mon support, je t'aime, merci de m'avoir supporté dans cette aventure, ce rêve.

Les meilleures pour la fin, Rosalie et Florence, mes amours, mes précieuses, ma source de bonheur, mes sourires matinaux, je vous adore.

# CHAPITRE 1 : INTRODUCTION

Cette thèse a été réalisée au laboratoire international des matériaux antigivre (LIMA) dans le cadre d'un projet en collaboration avec l'«*Extreme Cold Group*» de la société française Total. Ce premier chapitre constitue une mise en contexte de la recherche complétée dont l'objectif principal a été de vérifier qu'un matériau superhydrophobe peut diminuer l'accumulation et l'adhérence de la glace tout en assurant une protection contre la corrosion. Ce premier chapitre présente la problématique de la recherche effectuée, une brève revue de la littérature pertinente, suivis des objectifs visés, de l'originalité du travail, ainsi que du plan de la thèse.

## 1.1. Mise en contexte

L'utilisation des hydrocarbures pétroliers pour la production d'énergie dans le domaine des transports est encore monnaie courante dans la société actuelle. Les réserves de ces produits fossiles tendant à s'épuiser, les compagnies pétrolières ont dû en rechercher de nouveaux lieux de forage de plus en plus éloignés, comme dans les régions côtières des mers arctiques. Les lieux de forages en cours d'exploration dans ces régions se situent sur terre, mais aussi en mer, jusqu'à 60 km du cercle polaire arctique. Même si les réserves trouvées aux confins arctiques représentent des sources de carburants importantes, elles sont encore très peu exploitées en raison des problèmes rencontrés dans ces régions froides.

La corrosion saline occasionnée par l'eau de mer dégrade les matériaux structuraux et nuit aussi au bon fonctionnement des appareils et détecteurs spécialisés qui requièrent alors plus d'entretien. C'est pourquoi des revêtements et traitements de surface ont été développés pour en assurer leur protection. Toutefois, le gros problème en saison hivernale est le givrage. La glace occasionnée par le givrage recouvrant les structures et les surfaces

exposées dans cet environnement marin, constitue une entrave sérieuse à la sécurité des travailleurs en raison des chutes de glace et des surcharges pouvant causer des défaillances structurelles majeures.

Les plateformes de forage en mer arctique sont sujettes à deux types de givrage [1]: le givrage atmosphérique et celui causé par les embruns marins. La Figure 1 montre les trois zones, A, B et C, où les deux types de givrage sont particulièrement actifs sur une plateforme pétrolière en mer.



**Figure 1 : Trois zones autour d'une plateforme pétrolière en mer où les givrages atmosphériques et d'embruns marins peuvent être particulièrement actifs.**

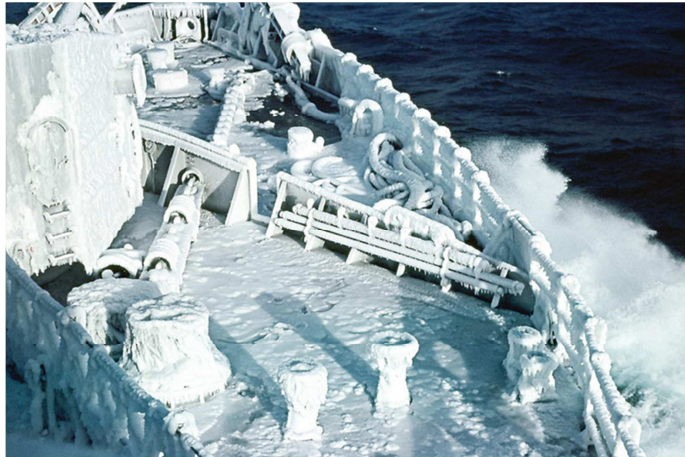
La zone A couvre les parties supérieures de la plate-forme, où sont concentrés en majeure partie les capteurs et les outils spécialisés; elle est soumise uniquement aux conditions de givrage atmosphérique.

Le givrage atmosphérique consiste au givrage de nuage et en des précipitations d'hydrométéores glacés. Le givrage de nuage cause une accumulation de glace par la déposition des gouttelettes, de fines tailles, surfondues gelant dans l'air en bas de 0°C, au contact avec les surfaces exposées des plateformes. Les hydrométéores prennent la forme de neige ou encore de bruine verglaçante. Les accumulations de neige à des températures

entre 0 et 3 °C collent aux surfaces. Lorsque la température redescend sous 0 °C, cette neige fondue colle aux structures, formant un dépôt solide. La bruine verglaçante peut se déposer sur les surfaces sous forme de verglas (*glaze ice*), ayant une densité d'environ 0.9 g/cm<sup>3</sup>, ou encore sous forme de givre blanc (*rime ice*), ayant une densité d'environ 0.2 à 0.6 g/cm<sup>3</sup>. Ce type de précipitation atmosphérique se compose exclusivement d'eau douce.

La zone B, où œuvre le personnel responsable de l'opération des équipements, est comme la zone A, soumise au givrage atmosphérique, mais avec en plus une exposition au givrage d'embruns marins. Les embruns marins sont des gouttes d'eau saline arrachées des vagues par le vent, qui se solidifient lorsqu'elles entrent en contact avec les structures plus froides.

La zone C qui est aussi une zone de travail où on se sert également d'outils spécialisés délimite les parois extérieures de la plateforme situées au niveau de la mer. Les accumulations de givre dans cette zone sont principalement causées par les embruns marins et les ressacs. Ces derniers sont constitués des gouttelettes d'eau salée, les plus grosses générées par l'action des vagues venant frapper contre les éléments de la structure et les plus petites pulvérisées à la crête des vagues. Toutes ces gouttelettes sont entraînées par le vent, pour geler en tout ou en partie au contact avec les surfaces à des températures inférieures au point de congélation de l'eau de mer. Ces accumulations de glace saline vont occasionner des problèmes de surcharges excessives imposées aux structures, en plus d'occasionner de la corrosion, ce qui va détériorer prématurément les équipements et les éléments structuraux [1, 2]. La Figure 2 est un exemple typique d'accumulation de glace d'embruns marins tel que photographiée en mars 1956 sur le brise-glace USS Glacier, montrant la pertinence de la recherche effectuée.



**Figure 2 : Glace d'embrun marin accumulée en mars 1956 sur le USS Glacier [1].**

Pour la protection contre la corrosion, plusieurs produits sont actuellement disponibles. Bien que satisfaisant pour la corrosion, la glace s'y accumule et y adhère fortement. L'un des objectifs de cette thèse est de concevoir des méthodes pouvant les améliorer afin de les protéger également contre l'adhérence et l'accumulation de la glace.

## **1.2. Méthodes de protection**

Actuellement, différentes méthodes sont proposées pour enlever la glace sur les structures ou encore en empêcher la formation. Ces techniques sont principalement catégorisées en trois grands groupes : les méthodes thermiques, les méthodes mécaniques et les méthodes passives de mitigation incluant les traitements de surface [3, 4].

Les **méthodes thermiques** sont les plus utilisées, que ce soit dans les domaines de l'automobile et de l'aéronautique, où les éléments englacés présentent des surfaces relativement petites en comparaison à celles très étendues qui doivent être protégées dans le cas d'une plateforme de forage en mer. Les méthodes thermiques les plus courantes utilisent des éléments chauffants et des fluides appliqués à haute température, par exemple au moyen de jets d'air chaud, d'eau chaude ou de vapeur, des liquides abaissant le point de fusion, pour faire fondre la glace lorsque requis ou encore en empêcher la formation en

surface. La protection des surfaces par application de fluides chauds et/ou abaissants le point de congélation de l'eau ont été développées et mises au point au début des années 1990. Aujourd'hui la méthode est d'utilisation courante pour le dégivrage et l'antigivrage des avions en attente de décollage dans les aéroports. Les fluides commerciaux les plus courants sont des solutions aqueuses d'éthylène glycol lesquels permettent de diminuer le point de congélation de l'eau, empêchant ainsi la formation de la glace. Des produits liquides et /ou solides abaissant le point de fusion sont également utilisés couramment pour le déglacage des pistes aéroportuaires et des voies de circulation des transports routiers.

Plusieurs chercheurs ont toutefois déterminé que les méthodes thermiques actuellement en service ne sont pas particulièrement adaptées pour le déglacage les plateformes de forage. En ce qui concerne en particulier les produits utilisés en aéronautique et dans les voies de transport, les méthodes d'application qui y ont été développées ne l'ont pas été en vue du déglacage de structures de l'étendue d'une plateforme de forage. D'autre part la grande quantité de produits à utiliser, la nécessité de disposer et d'entretenir les équipements spécialisés requis pour leur application, le tout associé à leur forte consommation énergétique, commande des coûts élevés. Par ailleurs, les résidus des produits laissés sur les structures après le déglacage pourraient à long terme contribuer à en augmenter la corrosion. Enfin, outre leur coût élevé, le dernier élément négatif à considérer avec ces produits, et non le moindre, demeure les dommages permanents causés à l'environnement en raison de la pollution qu'ils occasionnent [4]. Pour toutes ces raisons, les méthodes thermiques de déglacage n'apparaissent applicables pratiquement sur une plateforme de forage en mer qu'aux éléments de petites superficies ainsi qu'à certains endroits stratégiques comme les sorties de secours.

Les **méthodes mécaniques** sont les méthodes les plus populaires pour le déglacage des structures givrées en mer. L'utilisation d'outils percuteurs, tels des maillets, pics et des pelles, permet en effet le décollement efficace de la glace des éléments structuraux. Bien que peu coûteuses et facilement utilisables, ces méthodes présentent



cependant des désavantages majeurs. En premier lieu, le dégivrage mécanique est particulièrement exigeant en temps et devient à la longue épuisant pour le personnel plutôt limité qui peut y être affecté. En deuxième lieu, il y a le côté sécurité à considérer, l'utilisation inappropriée des outils de déglacage pouvant causer aux travailleurs de sérieuses blessures ainsi qu'endommager les autres pièces d'équipement [1, 5].

Les **méthodes passives** sont celles qui ne requièrent, pour le décollement de la glace, en contrer ou en mitiger la formation, aucune énergie autre que celle provenant des forces naturelles, tels la gravité, le vent, la tension superficielle, etc. Parmi les méthodes passives, il y a les peintures et les revêtements qui sont en cours de développement ou ont été spécifiquement développés par l'industrie chimique en vue de diminuer l'accumulation et/ou l'adhérence de glace. On parle alors de revêtements glaciophobes dont les caractéristiques de surface sont modifiées de façon à ce que la glace y adhère le plus faiblement possible. Plusieurs approches et stratégies visant à minimiser l'adhérence de la glace sur un substrat ont été étudiées. D'un côté, il y a l'approche où une molécule solide ou liquide active thermiquement soluble dans l'eau est ajoutée à l'intérieur du revêtement pour y abaisser la température de solidification [6]. Une autre approche consiste à incorporer à l'intérieur d'un revêtement poreux un liquide à point de fusion très bas (par exemple un silicone liquide) mais insoluble dans l'eau [7]. Ces dernières approches appartiennent aussi aux méthodes thermiques dont on a précédemment parlé. Même si ces revêtements offrent une diminution appréciable de l'adhérence à la glace, ils ne résistent pas aux intempéries, les produits actifs incorporés étant rapidement éliminés par lavage lorsque le revêtement est exposé aux hydrométéores et par ressuage et évaporation lorsqu'exposé à l'air. Finalement, il y a l'approche consistant à rendre hydrophobes et superhydrophobes, comme sur la feuille de lotus, les revêtements présentement utilisés pour contrer la corrosion marine, de façon à ce qu'ils repoussent l'eau, minimisant ainsi leurs contact direct avec la glace. Ces types de revêtements pourraient réduire également l'adhérence de la glace ainsi qu'en retarder la formation. Actuellement des revêtements commerciaux conçus spécifiquement pour réduire la mouillabilité, montre un certain potentiel pour réduire l'adhérence de la glace; toutefois

aucun de ces revêtements disponibles n'a pu démontrer son efficacité à réduire significativement la quantité de glace accumulée tout en la conservant sur une longue période, lorsqu'exposés aux rigueurs du climat.

### **1.3. Facteurs contrôlant l'adhérence de la glace**

Plusieurs paramètres doivent être pris en compte pour comprendre l'adhérence de la glace à un substrat. Les trois facteurs sont les suivants :

- Facteurs intrinsèques à la glace, i.e. la condition de formation, la température, la vitesse du vent, la porosité et la taille des grains;
- Facteurs intrinsèques aux substrats, i.e. sa densité, ses propriétés thermiques, électriques et de résistance mécanique;
- Propriétés de l'interface, i.e. le fini de surface (rugosités) et la mouillabilité;

Ces différents facteurs font intervenir plusieurs paramètres qui font varier la valeur d'adhérence de la glace; néanmoins, en transposant ces facteurs aux situations réelles on peut remarquer que l'aspect propriétés de l'interface est le seul qui peut être facilement contrôlé.

### **1.4. Hypothèse**

Plusieurs études récentes [8-11] ont montré qu'une approche consistant à modifier physiquement et chimiquement la surface d'un revêtement, de façon à reproduire la mouillabilité de la feuille de lotus, qui est superhydrophobe, en créant des rugosités, à l'échelle micrométrique et nanométrique, et en y déposant des composés hydrophobes fluorés et/ou méthylés sous forme de polymères , pourrait être la clé pour l'obtention de revêtements superhydrophobe. Puisque la superhydrophobicité est efficace pour repousser l'eau, cela amène à se demander quel en serait son comportement avec la glace.

En effet en les rendant les surfaces hydrophobes et superhydrophobes en surface, ces composés présenteraient deux avantages, d'une part celui d'en diminuer l'adhérence et l'accumulation de la glace et d'autre part en accroître ou du moins conserver les propriétés de résistance à la corrosion.

## 1.5. Objectifs de la recherche

En se basant sur la problématique et dans l'approche exposée précédemment, il est possible de définir les objectifs de la recherche, dont le principal objectif est divisé en deux sous-objectifs distincts. Ce dernier vise à :

- Vérifier qu'un matériau superhydrophobe peut diminuer l'adhérence et l'accumulation de la glace en conservant de bonnes propriétés anticorrosion. L'approche utilisée pour rendre les échantillons superhydrophobes, consistera à recréer les micros et les nano rugosités superficielles que présentent la feuille de lotus.

Cet objectif sera supporté par les deux sous-objectifs suivants :

- Développer de nouveaux revêtements pour application aux substrats métalliques présentement utilisés dans les environnements marins, de façon à les rendre capables de diminuer l'adhérence et la quantité de glace accumulée tout en conservant leurs propriétés de résistance à la corrosion.
- Utiliser les résultats obtenus lors de la caractérisation pour comprendre les phénomènes d'accumulation et d'adhérence et proposer un mécanisme expliquant les effets glaciophobes les plus probables.

Pour les besoins de cette démonstration trois familles de revêtements différents visant à minimiser l'adhérence d'un revêtement à la glace ont été conçût et développés, où des échantillons d'acier et d'aluminium sont traités en surface de façon à la rendre hydrophobe ou superhydrophobe basé sur la feuille de lotus.

**Les revêtements A** ont été développés pour application sur l'acier galvanisé. Les microrugosités créées sont celles de la structure de la couche du zinc électrodéposé en

surface. Pour leur part, les nanorugosités sont celles créées par les nanoparticules du silicone polymérisé déposées sur la couche de zinc.

**Les revêtements B** ont été développés pour application sur un alliage d'aluminium. Les microrugosités superficielles créées sont celles de la microstructure granulaire obtenue par gravure d'un coupon d'aluminium immergé dans un bain de HCl. Les nanorugosités sont pour leur part celles d'un même film nanostructuré de silicone polymérisé.

**Les revêtements C** ont été conçus pour être appliqués indifféremment sur tout substrat dégraissé d'aluminium ou d'acier. Les microrugosités et les nanorugosités sont celles créées par les nanoparticules de ZnO qui le composent, dont les diamètres varient entre 100 et 150 nm. Pour devenir hydrophobes, les nanoparticules de ZnO ont dû être fonctionnalisées en les mélangeant dans le toluène avec du polyméthylhydrosiloxane et du silicone.

L'évaluation de la performance des échantillons de trois types de revêtements eu égard à la corrosion marine, à l'adhérence à la glace et à son accumulation lors d'essais où ils exposés dans les conditions contrôlées celles d'un milieu marin typique seront effectuées en laboratoires.

## **1.6. Originalité de la recherche proposée**

L'inspiration pour la conception de ces revêtements est la reproduction des états de surfaces de la feuille de lotus, laquelle présente des micros et des nanorugosités recouvertes entièrement par d'une couche nanostructurée hydrophobe [12, 13]. Des micros et nanorugosités similaires à celles en surfaces de la feuille de lotus, ont été créés sur deux substrats métalliques, l'acier et l'aluminium, recouvert de film hydrophobe nanostructuré, de silicone, diminuant la mouillabilité, permettront la protection dans les conditions de corrosion marine et de givrage.

Pour protéger les éléments structuraux et les parties particulièrement exposées des plateformes opérant en mer contre la corrosion occasionnée par l'eau salée, ces derniers sont présentement recouverts de différents produits et enduits protecteurs. Par exemple, les pièces en acier peuvent être recouvertes en surface d'un métal sacrificiel comme le zinc, il existe également des peintures résistantes de façon satisfaisante à la corrosion marine; les pièces en aluminium sont protégées naturellement par une couche d'oxyde ou artificiellement à l'aide de peinture. La protection anticorrosion des structures métalliques étant déjà assurée par des revêtements commerciaux, le développement d'un traitement de surface approprié pourrait, mais aussi diminuer l'accumulation et l'adhérence de la glace permettre de conserver les performances contre la corrosion. L'idée sous-jacente à cette thèse, en recouvrant les substrats métalliques utilisés d'un revêtement composé commercial de silicone polymérisé à température ambiante, permettra la conception de nouveaux revêtements applicables sur les métaux permettant la diminution de l'adhérence de la glace tout en maintenant la protection anticorrosion, et ce à des coûts de fabrication plus faibles.

Pour la conception de revêtements, trois nouvelles familles ont été développées en se basant sur le principe de la feuille de lotus. La méthode classique utilisée pour protéger les surfaces d'acier est le dépôt d'une couche de zinc. Le zinc est un métal moins noble que l'acier agissant comme anode sacrifice. Toutefois lorsque sa dégradation est complète, l'acier ne sera plus protégé. L'obtention d'une microstructure de zinc obtenue par électrodéposition ensuite recouverte d'une fine couche de silicone disposée de façon à former une structure rugueuse; cette méthode classique est reconnue pour rendre une surface non mouillable.

Ensuite, en structurant un substrat métallique, comme l'aluminium, en créant des micros et nanorugosités par gravure chimique, et en les liant aux bons composés, comme le silicone, il est possible de créer des surfaces qui deviennent hydrophobes et superhydrophobes.

Finalement l'utilisation de nanoparticules d'oxyde méthylées puis incorporées dans une matrice de silicone permettra de concevoir un revêtement protégeant les métaux par un principe de déposition en multicouche.

Ces trois nouvelles familles de revêtements permettront de diminuer significativement l'adhérence de la glace sur les structures exposées en plus de conserver les propriétés anticorrosion.

## **1.7. Contenu des chapitres**

Les chapitres composants cette thèse seront structurés comme suit :

- Le CHAPITRE 1 introduit le sujet de la thèse avec la mise-en contexte, la problématique ainsi que les objectifs.
- Le CHAPITRE 2 contient une section de définitions des termes utilisés. Il contient aussi une revue de littérature identifiant les différentes méthodes d'obtentions de surfaces nanostructurées, qui permettent de diminuer la corrosion et l'adhérence de la glace.
- Le CHAPITRE 3 décrit la méthodologie de la recherche, soient les protocoles expérimentaux de conception des revêtements de même que les méthodes de caractérisation utilisées.
- Le CHAPITRE 4 contient les résultats obtenus dans la conception d'une surface de zinc électrodéposé sur l'acier puis enduite d'un film de silicone.
- Le CHAPITRE 5 contient les résultats obtenus dans la conception d'une surface d'aluminium gravé chimiquement puis enduit d'un film de silicone.
- Le CHAPITRE 6 contient les résultats obtenus pour une surface nanocomposite de nanoparticules d'oxyde de zinc incorporées dans une matrice de silicone.
- Le CHAPITRE 7 présente une discussion des résultats obtenus.
- Le CHAPITRE 8 énonce les conclusions finales ainsi que les recommandations de l'étude effectuée.

## CHAPITRE 2 : REVUE DE LITTÉRATURE

La présente thèse propose la conception de surfaces nanostructurées comme solution aux problèmes de givrage des éléments structuraux des plateformes de forage opérant en mer arctique sous conditions de givrage atmosphérique et d'embruns marins. Ces éléments structuraux sont faits principalement d'alliages métalliques protégés ou non par une peinture, comme l'acier galvanisé et l'aluminium, choisis pour leur grande capacité à résister à la corrosion saline. Dans cette thèse on veut connaître si la modification en surface de ces deux matériaux de façon à mitiger efficacement l'adhérence et l'accumulation de la glace n'altère pas leur résistance à la corrosion saline. À quel degré un traitement glaciophobe et la résistance à la corrosion marine en surface sont-ils compatibles.

Le chapitre 2 propose une revue de la littérature sur cette problématique. Il débute par un glossaire définissant les principaux termes utilisés, ce dernier étant suivi par la description de la mouillabilité superficielle et des relations thermodynamiques applicables. Le chapitre conclut en décrivant les différentes méthodes courantes élaborées et en cours développement pour nanostructurer les surfaces de façon à les rendre hydrophobes et superhydrophobes, ainsi que les différents traitements de surface utilisés pratiquement pour en diminuer l'adhérence.

### 2.1. Glossaire

Cette section contient un glossaire définissant les termes le plus souvent utilisés dans la thèse.

*Adhérence* : processus par lequel un matériau est attaché à la surface d'un autre matériau; adhérence de la glace à un revêtement.

*Antigivrage* : procédé thermique, mécanique, chimique, ou passif, par lequel l'accumulation de la glace est inhibée voir empêchée.

*Auto délestage* : décollement soudain de la glace sous l'effet des forces naturelles, i.e. la gravité.

*Corrosion* : processus de dégradation d'un matériau réagissant chimiquement dans un milieu oxydant (i.e. eau de mer)

*Couche* : matière solide ou liquide, de faible épaisseur déposée à la surface. Couche d'apprêt, surcouche

*Dégivrage* : Procédé thermique, mécanique, chimique, ou passif par lequel la glace est enlevée de la surface d'un élément structural.

*Déposition* : procédure où une substance est déposée sur un autre; elle peut être chimique, la substance réagissant avec le substrat; électrodéposition (ou électrolyse) : déposition effectuée sous l'effet d'un champ électrique; déposition de givre atmosphérique.

*Embruns marins* : précipitations de gouttelettes d'eau de mer pulvérisées à la crête des vagues sous l'effet du vent. Lors de l'impact sur un obstacle, ces gouttelettes d'eau peuvent être surfondues à température négative

*Film* : Pellicule protectrice de 50 à 100 microns d'épaisseur appliquée comme protection d'un matériau, sous forme solide ou liquide

*Fonctionnalisation* : opération consistant à modifier un matériau dans le but de lui donner une propriété particulière

*Givre* : Glace formée à température négative par sublimation de la vapeur d'eau ou par solidification de gouttelettes d'eau surfondues. Givre léger, glace faible densité ( $<0.5 \text{ g/cm}^3$ ) et rugueux; givre lourd : glace opaque de densité  $0.5$  à  $0.9 \text{ g/cm}^3$  rugueux ou lisse; verglas : dépôt transparent de densité  $>0.9 \text{ g/cm}^3$

*Givre atmosphérique* : Dépôt de glace formée en bas de  $0^\circ\text{C}$  à partir d'eau douce à l'état de vapeur ou de gouttelettes surfondues.



*Glaciophobicité* : capacité d'un revêtement à diminuer l'adhérence et/ou l'accumulation de la glace; i.e. revêtement glaciophobe.

*Gravure* : traitement de surface consistant à enlever de la matière; il peut s'effectuer de façon mécanique à l'aide d'outils, par immersion dans un bain chimique, acide ou basique ou par érosion électrochimique.

*Hydrophobicité* : capacité d'un revêtement à repousser l'eau, dont l'angle de contact est supérieur à 90°.

*Mouillabilité* : Propriété d'un corps sur lequel un liquide peut s'étaler.

*Passivation* : traitement visant à diminuer la tension de surface d'un matériau par rapport à une goutte d'eau.

*Pulvérisation* : procédé de déposition d'un revêtement par projection, d'un jet d'air constant chargé de fines gouttelettes d'une substance liquide homogène, cette dernière pouvant aussi être hétérogène et contenir une deuxième phase solide ou liquide en suspension.

*Revêtement* : Couche solide d'un matériau d'épaisseur allant du nanomètre au millimètre, déposée à la surface d'un solide pour lui conférer des caractéristiques particulières.

*Structure* : forme, texture, arrangement spécifique des éléments constitutifs d'un matériau (grains, phases); nanostructure : lorsque les éléments sont de l'ordre de grandeur du nanomètre (i.e. nanoparticules, microstructure lorsque l'arrangement est observable est au microscope optique. Elle peut aussi être poreuse ou fractale.

*Substrat* : Matériau de base sur lequel est déposé un revêtement en modifiant la surface.

*Superhydrophobicité* : capacité d'un revêtement à repousser l'eau, qui est difficilement mouillable, dont l'angle de contact est supérieur à  $150^\circ$ .

*Surface* : partie extérieure d'un corps solide qui est exposée à différents milieux.

*Tension de surface* : force produite à l'interface entre deux substances différentes (liquide ou solide).

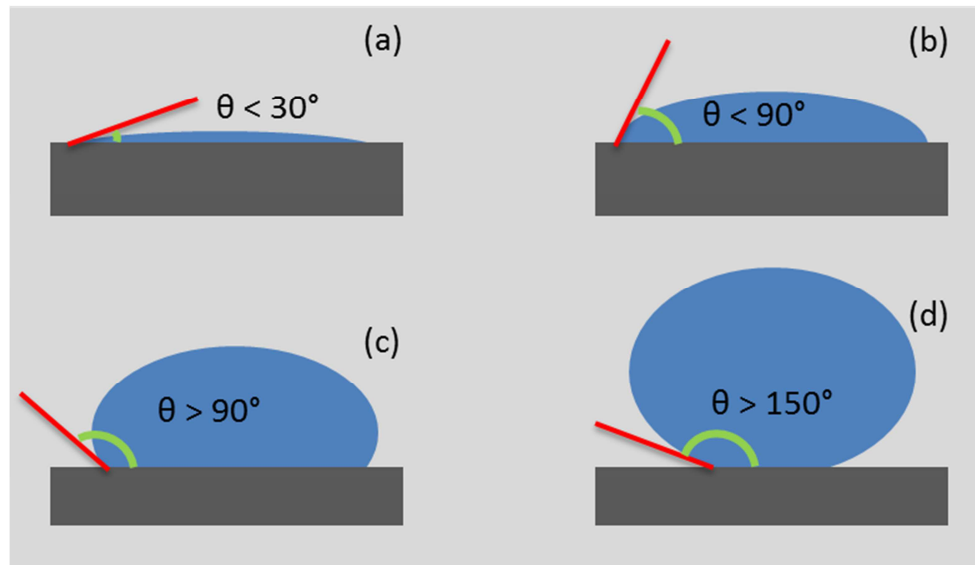
*Traitement de surface* : opération mécanique, chimique, électrochimique ou physique modifiant les propriétés, la fonction et/ou l'aspect d'une surface.

La prochaine section présente une revue de littérature portant sur la mouillabilité des matériaux.

## **2.2. L'angle de contact**

Le degré de mouillabilité d'une surface varie en fonction du matériau en contact avec un liquide. Il s'agit d'une des caractéristiques importantes à contrôler si l'on veut obtenir des revêtements minimisant l'adhérence de la glace. Le degré de mouillabilité d'un solide est généralement déterminé par la mesure de l'angle de contact qu'il présente avec une goutte d'eau. Ce dernier est l'angle, exprimé en degré, formé entre deux droites, l'une étant la surface du solide et la seconde la tangente au point de contact de l'eau avec l'air, tel qu'illustré à la Figure 3. En fonction du degré de mouillabilité, donc selon la valeur de l'angle de contact, on distingue quatre types de surfaces représentées à la Figure 3. La Figure 3 (a) montrant un angle de contact de moins de  $30^\circ$  est représentative d'une surface superhydrophile, i.e. dont la mouillabilité est très élevée. Lorsque l'angle est plus de  $30^\circ$  mais moins de  $90^\circ$ , comme présenté à la Figure 3 (b), la surface est dite hydrophile. Lorsqu'il dépasse  $90^\circ$ , tel que montré à la Figure 3 (c) il y a une transition vers les propriétés hydrophobes. Finalement lors que l'angle de contact est supérieur à  $150^\circ$ , comme présenté à

la Figure 3 (d), la mouillabilité devient faible, presque nulle, la surface étant alors qualifiée de superhydrophobe.



**Figure 3 : Angles de contact sur des surfaces solides : (a) superhydrophile (b) hydrophile (c) hydrophobe et (d) superhydrophobe.**

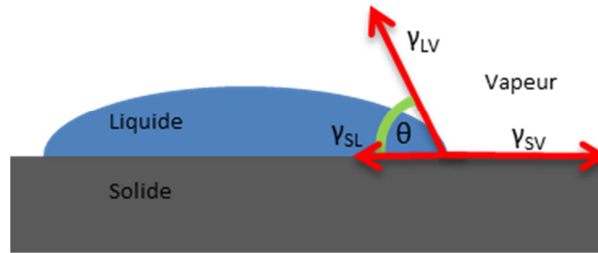
Ces différents types de surfaces ont été étudiés par plusieurs scientifiques. La prochaine section présentera différents modèles de mouillabilité.

## 2.3. Thermodynamique de la mouillabilité

L'interaction de l'eau au contact d'une surface solide a été étudiée par plusieurs chercheurs qui ont défini au fur et à mesure de la progression de leurs travaux, trois modèles thermodynamiques particuliers de la mouillabilité sur un solide, chacun correspondant à une équation thermodynamique.

### 2.3.1. Équation de Young

La mouillabilité a initialement été étudiée par Young en 1805 [14]. La Figure 4 montre le modèle défini pour représenter l'angle de contact où la goutte d'eau sur un solide est en équilibre avec celle du liquide dans l'air.



**Figure 4 : Goutte d'eau en équilibre sur une surface solide, telle que présentée par Young.**

La forme prise par la goutte i.e. son angle de contact est déterminée par l'interaction entre les trois phases en présence, solide, liquide et vapeur. La version initiale de l'équation de Young est présentée à l'Équation 1. Cette équation est obtenue en faisant la sommation des vecteurs, selon l'axe des X, de  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{SV}$  et  $\gamma_{LV}$  représentant les trois tensions superficielles, solide/liquide, solide/vapeur et liquide/vapeur respectivement, dont la somme à l'équilibre est nulle.

#### Équation 1

$$0 = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \cos(\theta)$$

En réorganisant les termes de l'équation, il est possible d'isoler le cosinus de l'angle de contact ( $\theta$ ) pour obtenir l'Équation 2.

#### Équation 2

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

Cette équation définit l'angle de contact de l'eau ou d'un liquide sur une surface lisse d'un autre solide. Pour une surface non lisse présentant des rugosités, cette équation doit être modifiée.

### 2.3.2. Équation de Wenzel

En 1936, Wenzel proposa une modification de l'équation de Young en y incorporant un facteur de rugosité  $R_W$  qui porte son nom [15]. Dans son modèle, Wenzel propose une mouillabilité parfaite de la structure tel que montrée sur la Figure 5.

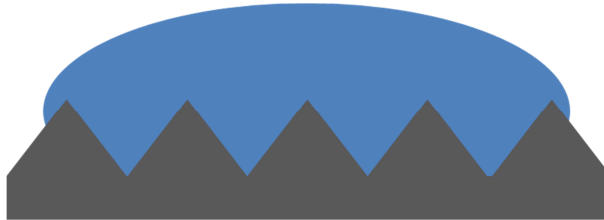


Figure 5 : Effet des rugosités sur la mouillabilité selon Wenzel.

L'équation de Wenzel est présentée à l'Équation 3.

#### Équation 3

$$\cos(\theta_W) = R_W \cos(\theta)$$

Le cosinus de l'angle de contact modifié ( $\theta_W$ ) est obtenu en multipliant le cosinus de l'angle de contact sur une surface lisse ( $\theta$ ) par un facteur de rugosité ( $R_W$ ), tel que présentée à l'Équation 4 et à la Figure 6.

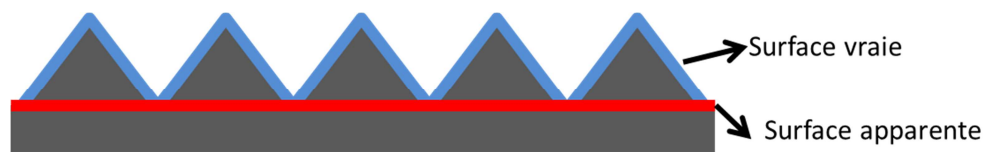


Figure 6 : Facteur de rugosité de Wenzel définissant le rapport de la surface vraie (ligne bleue) à la surface apparente (ligne rouge).

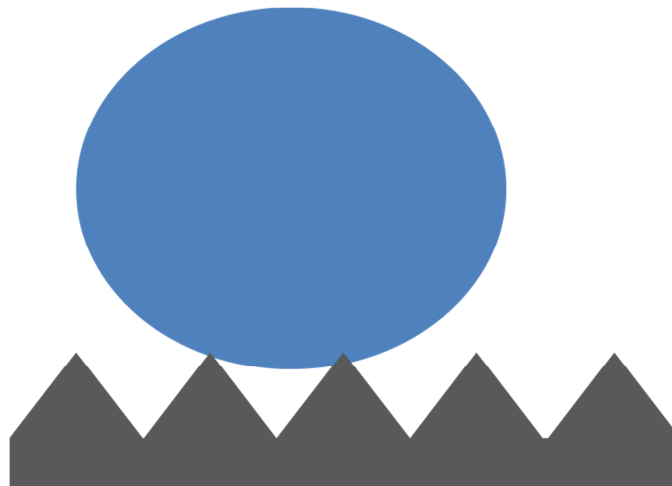
#### Équation 4

$$R_W = \frac{\text{Surface vraie}}{\text{Surface apparente}} > 1$$

Le facteur  $R_w$  est le ratio de la vraie surface, donc qui tient compte des rugosités, à la surface apparente géométrique plane qui n'en tient pas compte. Ce ratio est toujours supérieur à 1. Une surface lisse dont l'angle de contact est supérieur à  $90^\circ$  aura donc un angle plus élevé en raison de l'augmentation des rugosités. Au contraire et pour la même raison, une surface dont l'angle de contact est inférieur à  $90^\circ$  aura un angle de contact plus faible. Cette équation reste vraie dans les cas où : 1, la surface est celle d'un solide homogène, i.e. monophasé, et 2. Quand elle est parfaitement mouillée. La surface d'un solide hétérogène i.e. comportant plus d'une phase, commande une nouvelle relation.

### 2.3.3. Équation de Cassie-Baxter

Les équations de Wenzel et de Young représentent le cas d'un solide monophasé en surface. Cassie-Baxter a modifié et amélioré les équations de Wenzel de façon à calculer l'angle de contact pour la surface d'un solide hétérogène [16]. Cette équation considère qu'une troisième phase est contenue dans les cavités rugueuses, de l'air par exemple, qui serait en contact à la fois avec le liquide et avec le solide. La surface non uniforme d'un tel solide en contact avec l'eau et l'air est illustrée à la Figure 7.



**Figure 7 : Effet des rugosités d'une surface biphasée (solide en contact avec l'air) sur la mouillabilité selon Cassie-Baxter.**

L'équation de base d'équilibre des forces capillaires de Cassie-Baxter est représentée par l'Équation 5 où le cosinus de l'angle de contact ( $\theta_{CB}$ ) tient compte des

fractions ( $f_1$  et  $f_2$ ) de deux composantes ayant chacun un angle de contact avec l'eau ( $\theta_1$  et  $\theta_2$ ) distincte.

#### Équation 5

$$\cos(\theta_{CB}) = f_1 \cos(\theta_1) + f_2 \cos(\theta_2)$$

Sachant que  $f_1 + f_2 = 1$  et que l'angle de contact de l'eau avec l'air est de  $180^\circ$ , il est possible de la réorganiser et obtenir l'Équation 6.

#### Équation 6

$$\cos(\theta_{CB}) = f_1 (\cos(\theta_1) + 1) - 1$$

En faisant varier la fraction de solide ( $f_2$ ) ayant un angle de contact ( $\theta_2$ ) de  $120^\circ$ , on remarque que, pour atteindre la superhydrophobicité, les fractions ( $f_1$  et  $f_2$ ) doivent être égales. Ainsi plus l'angle de contact de l'eau sur le solide est diminué, plus la fraction d'air doit être grande pour atteindre la superhydrophobicité.

#### 2.3.4. Transition Wenzel à Cassie Baxter

Toutefois, certaines conditions doivent être remplies pour passer de la relation de Wenzel à celle de Cassie-Baxter [17]. Cette transition dépend non seulement des dimensions des constituants de la microstructure, mais également du caractère hydrophobe de chaque phase présente en surface. En faisant varier le relief ou la topographie d'une surface hydrophobe, il est possible d'en changer le degré de mouillabilité. Pour les surfaces de certains solides hétérogènes, la mouillabilité peut évoluer avec le temps. Par exemple de l'eau peut pénétrer entre les constituants pour sous l'effet de vibrations extérieures en changer la mouillabilité.

## **2.4. La superhydrophobicité**

Une goutte d'eau sur une surface superhydrophobe prend la forme d'une sphère qui n'y adhère pas. [17]. Le peu d'affinité entre l'eau et la surface superhydrophobe est une caractéristique qui est appliquée en pratique dans les peintures autonettoyantes [18, 19], les maillots de bain minimisant la friction, i.e. la traînée dans l'eau, [20], les revêtements réduisant la corrosion [6, 21], les revêtements glaciophobes minimisant l'adhérence ou l'accumulation de la glace [6, 22]. Une bonne façon de comprendre et d'illustrer la superhydrophobicité et trouver comment l'appliquer pour la rendre capable de réduire l'adhérence et la quantité de glace et celle d'observer comment l'eau se comporte au contact de la feuille de Lotus.

### **2.4.1. L'effet Lotus**

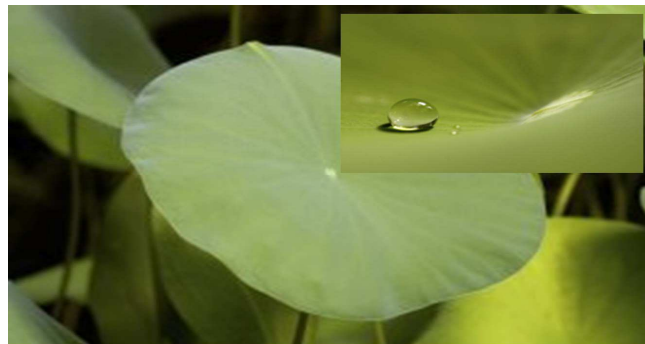
Le phénomène de la non-mouillabilité des surfaces a initialement été observé dans la nature depuis de nombreuses années. Le comportement plus connu étant la feuille de Lotus, considérée comme un symbole de pureté. Ce dernier a été étudié plus en profondeur en 1997, par Neinhuis et Barthlott qui ont examiné l'eau en surface d'une feuille de lotus [12, 13], d'où son nom d'effet Lotus. Par le fait qu'aucune matière solide et liquide n'y colle, il a été conclu que la surface était autonettoyante. Le même comportement est observé avec les feuilles du peuplier faux-trembles, des pétales pivoines ou encore des feuilles de trèfles, ces dernières étant présentées sur la Figure 8.





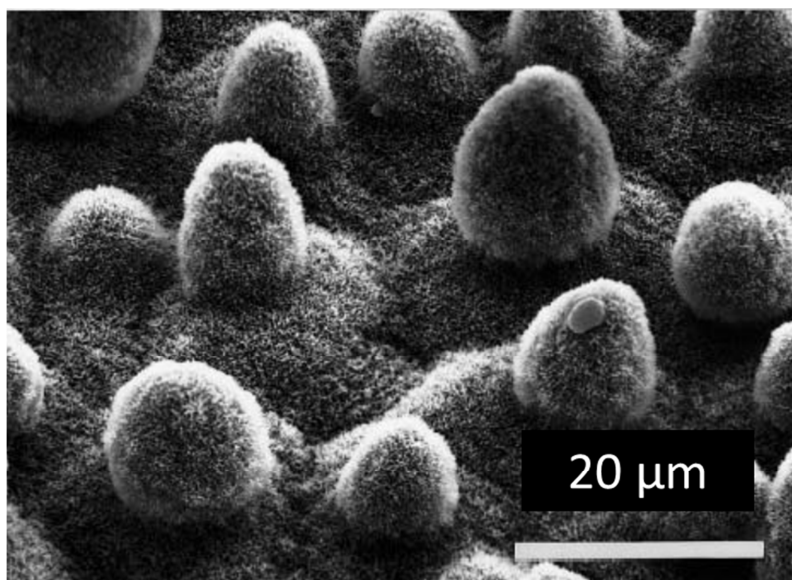
**Figure 8 : Gouttes d'eau sur des feuilles de trèfle à grandeur nature.**

On remarque sur la feuille de trèfle la forme sphérique des gouttes d'eau, de l'ordre de 2 mm, témoignant de la faible mouillabilité alors que la couleur argentée sous la goutte d'eau montre la présence d'air. Le même effet est observé sur la feuille de Lotus montrée à la Figure 9.



**Figure 9 : Goutte d'eau sur une feuille de lotus (*Nelumbo nucifera*).**

L'effet Lotus est expliqué à la Figure 10 où on peut une photo ayant été obtenue par Neinhuis et Barthlott à l'aide d'un microscope électronique à balayage (SEM). L'angle de contact de l'eau y est de  $160^\circ$ . Cette image montre la présence de micro protubérances cylindriques de moins de  $20\ \mu\text{m}$ , espacées de plus ou moins  $15\ \mu\text{m}$ .



**Figure 10 : Microstructure de la feuille de lotus montrant des microrugosités de  $10\mu\text{m}$  réparties enduite d'une couche nanostructurée tel que montré par Neinhuis et Barthlott [12], (GR = 2000X)**

L'analyse chimique a montré que cette surface est recouverte d'une cire épitaxiale composée essentiellement de groupements méthylés ( $-\text{CH}_3$ ), créant des structures beaucoup plus petites, dans l'ordre du nm. Ces dernières diminuent l'énergie de surface ou la tension superficielle par unité de longueur. Ce type de surface présente des ondulations de l'ordre de 2 à 3  $\mu\text{m}$  et de protubérances de  $15\mu\text{m}$ , étant directement applicable au modèle de Cassie-Baxter, la topographie lui permettant d'y emprisonner une grande quantité d'air dans les creux lorsqu'elle est mouillée.

Ces observations ont permis la conception de nouveaux revêtements ayant des propriétés superhydrophobes similaires en introduisant une structure comparable à celle observée avec la feuille de Lotus. Ces revêtements ont été développés spécifiquement pour que l'eau n'y colle pas.

L'objectif de la thèse étant de concevoir des revêtements applicables à l'acier et l'aluminium, reproduisant la structure superficielle de la feuille de Lotus, pour diminuer l'adhérence et l'accumulation de la glace, il convient de présenter ici différentes méthodes de conception de revêtement superhydrophobe qui pourrait être applicables à n'importe quel

solide. Comme la feuille de lotus ne peut être appliquée directement sur un solide, cette dernière étant particulièrement fragile, il convient de développer des méthodes réalisables facilement sur les solides pour obtenir un substrat robuste résistant à l'arrachement de la glace.

## **2.5. Comment rendre un substrat superhydrophobe**

Il existe différentes méthodes de rendre la surface d'un solide superhydrophobe. Les méthodes couramment utilisées sont dites descendantes «top-down», où de la matière est enlevée, ascendantes, «bottom-up» où lorsque de la matière est ajoutée à la surface, dites ou encore un mélange des deux.

Les études effectuées au cours 15 dernières années ont permis le développement de plusieurs procédés efficaces à rendre les surfaces superhydrophobes applicables à une multitude de substrats. De façon générale, les méthodes développées à date consistent dans un premier temps à modifier la microstructure initiale d'un solide en y créant des microrugosités superficielles, et dans un second temps de les recouvrir d'une fine couche de nanorugosités d'une substance/matériau hydrophobe reproduisant la feuille de lotus. Les substances hydrophobes les plus couramment utilisées sont majoritairement composées des groupements fluoro-carbone, et des groupements méthylés (carbone-hydrogène). Ces groupements sont présents dans les fluoropolymères, les silanes et les siloxanes, lesquels possèdent une faible énergie superficielle. Les deux prochaines sections traiteront de méthodes décrivant comment rendre des substrats métalliques superhydrophobes. On y présente également des exemples pour chacune des méthodes.

### **2.5.1. Méthodes descendantes «par arrachement»**

La création de substrats superhydrophobes à partir d'une méthode descendante consiste à enlever de la matière physiquement ou chimiquement à un matériau en surface de façon à y créer une texture de l'ordre du micromètre. Les principales méthodes descendantes par arrachement de matière sont la gravure, la lithographie et l'anodisation.

### ***Gravure***

La gravure consiste à enlever des couches de matériel de l'ordre de quelques nanomètres à quelques microns dans le but de créer des micros et des nanorugosités. Plusieurs procédés de gravure ont été développés récemment, ces derniers étant effectués soit à l'aide d'un laser, d'un plasma ou encore d'un réactif chimique [23-25]. Pour la gravure chimique de métaux, comme l'aluminium, l'opération s'effectue par immersion des échantillons dans des solutions basiques ou acides, lesquelles attaquent chimiquement en dissolvant la première couche d'oxydes présente en surface pour réagir ensuite avec le métal.

Saleema et al. [25] a rendu l'aluminium superhydrophobe en le plongeant dans un bain contenant une solution basique 0.1 M d'hydroxyde de sodium NaOH, dans laquelle 400 mM de perfluoroalkylsilane (FAS17), est dissous dans l'éthanol. La réaction chimique du NaOH avec l'aluminium en présence de FAS17 a permis la création dans la microstructure de nanopores maximisant la quantité d'air emprisonnée. L'angle de contact du substrat d'aluminium le plus hydrophobe ainsi produit a été de  $157 \pm 2^\circ$ . L'analyse chimique a permis de montrer que la microstructure de l'aluminium était recouverte de groupements  $\text{CF}_3$ , lesquels diminuent l'énergie de surface. En faisant varier le temps de la gravure, on a pu obtenir un angle de contact optimal de  $166^\circ$  après 15 minutes. L'augmentation du temps de gravure n'a toutefois pas permis d'obtenir un angle de contact plus élevé.

Huang et al. [23] ont aussi utilisé une solution de NaOH, 1M, pour graver chimiquement l'aluminium, pour y créer des microrugosités. Après la gravure, le substrat attaqué a été recouvert d'une couche d'acide stéarique 0.01M (SA) de façon à en rendre la surface superhydrophobe, avec un angle de contact de  $156^\circ$ . Les chercheurs ont pensé à augmenter les quantités d'éléments nanostructurés en augmentant le temps d'immersion dans la solution de NaOH et/ou dans celle solution d'éthanol et de SA. Malheureusement la microstructure obtenue à des temps de gravure et des temps d'immersion plus longs en présence de SA n'ont eu aucun effet sur l'angle de contact.

Finalement, Sarkar et al. [26] ont rendu l'aluminium superhydrophobe par immersion dans un bain d'acide chlorhydrique HCl à 14 % *m*. La surface gravée est ensuite recouverte d'un film ultramince de téflon de l'ordre de quelques nanomètres appliqués à l'aide d'une torche à plasma. Après un temps de 5 minutes de gravure en y ajoutant ce film de téflon, on a obtenu un angle de contact de 164°.

L'utilisation de la gravure chimique démontre la capacité du procédé pour modifier rapidement l'aluminium de façon à les rendre superhydrophobes. Toutefois, elle a l'inconvénient de produire des microrugosités et des nanorugosités superficielles dont les dimensions varient de façon aléatoire d'un échantillon à l'autre.

### ***Anodisation***

L'anodisation est un procédé électrochimique où le métal est utilisé comme anode sous une tension positive, ce qui corrode le métal. Cette méthode permet de créer des microstructures et des nanostructures en surface en forçant par le passage d'un courant électrique l'oxydation du métal soumis à une tension positive. L'anodisation peut se faire à la surface des plusieurs métaux comme le titane ou encore l'aluminium. L'anodisation d'aluminium se fait habituellement dans une solution d'acide sulfurique, laquelle permet la création de micro et nanopores où l'électrolyte peut pénétrer la structure et de l'oxyder. Le recouvrement de ces rugosités par des molécules de groupements de grosseurs appropriés permet de les rendre superhydrophobes.

Zheng et al. [27] ont anodisé de cette façon de l'aluminium dans un bain d'acide sulfurique pendant 60 minutes. La structure obtenue a ensuite été plongée dans l'acide myristique pendant 30 minutes. En faisant varier le voltage tout en maintenant la température et la concentration constantes, on a obtenu à +16 V une structure optimale ayant un angle de contact maximal de 156° avec l'aluminium. Ce procédé permet la création sur l'aluminium de surfaces superhydrophobes à grande échelle.

### ***Lithographie***

La lithographie permet la création de microrugosités superficielles sur de larges surfaces. La méthode consiste à projeter dans une chambre à vide un faisceau d'électrons, sur un échantillon. Le recouvrement de ces rugosités et des inter espaces d'une couche d'un polymère hydrophobe nanostructuré peut se faire ensuite rapidement et de façon très reproductible.

Feng et al. [28] ont étudié l'effet d'un tel faisceau d'électrons pour obtenir par lithographie deux types de structures, micro et nano, sur une surface d'un époxyde la superhydrophobicité. Cette technique est très avantageuse pour la production bien contrôlée de structures hiérarchiques, les microrugosités étant recouvertes des nanorugosités. Dans cette technique, il est possible en effet d'en contrôler parfaitement les paramètres géométriques des microrugosités que l'on veut créer comme la forme, l'espacement, les grosseurs, etc.

Une variante du procédé de lithographie consiste à appliquer sur l'échantillon un masque reproduisant des microrugosités, sur lesquels des nanosphères sont projetées pour former un motif dense et compact. Shiu et al. [29] ont rendu de cette façon un échantillon superhydrophobe en le recouvrant de nanosphères de 170nm de polystyrène. Dans ce procédé, les nanosphères ont été appliquées par projection centrifuge, permettant ainsi un arrangement parfaitement ordonné. En faisant varier le diamètre des nanosphères et en modifiant les topographies sous jet de plasma en atmosphère d'oxygène, on a pu créer des substrats de polystyrène avec des valeurs d'angle de contact de plus de 165°. L'utilisation de cette variante permet de créer des micros et des nanorugosités de façon uniforme et reproductible.

Si la lithographie permet de traiter un substrat de façon bien organisée, le procédé doit toutefois être effectué à l'aide d'un équipement dispendieux très spécialisé ce qui contribue à augmenter les coûts de fabrication des revêtements superhydrophobes.

Comme on peut le constater, les trois méthodes descendantes «par arrachement» sont facilement applicables aux substrats métalliques assez rapidement et facilement permettant l'obtention de microrugosités. Des trois méthodes l'utilisation de la gravure et de l'anodisation permettent l'ajout de microrugosités à coûts moindres.

### **2.5.2. Méthodes ascendantes «par déposition»**

Les méthodes dites ascendantes ou par déposition, pourraient toutefois permettre l'élaboration de micro-nanorugosités superhydrophobes à grande échelle et à faible coût. L'idée à la base de la création de surfaces nano et micro structurée par une méthode ascendante est l'assemblage physique ou chimique à l'échelle moléculaire des motifs nanostructurés. Cette section décrit les principales méthodes ascendantes, les plus courantes, soit les procédés Sol-Gel, par pulvérisation et par déposition électrochimique.

#### ***Procédés Sol-Gel***

Le procédé Sol-Gel consiste en l'obtention de réseaux d'oxydes métalliques formés par l'hydrolyse d'une suspension colloïdale en suspension de composés de silicium, des silicates ou des silanes, lesquelles polymérisent par une réaction de polycondensation [30]. La sélection appropriée des réactifs chimiques, la nature du catalyseur utilisé de même que la température permettent de définir les géométries cibles. Ce procédé permet de créer des éléments de micro nanorugosités superhydrophobe disposés en un réseau fortement lié à la surface par liaison covalente.

Les chercheurs Brassard et al. [31, 32] ont créé, selon ce procédé des nanoparticules de silice à partir de tétraéthylethoxysilane (TEOS) rendues par après superhydrophobes en les plongeant dans la même solution, mais à laquelle du perfluoroalkylsilane (FAS17) a été ajouté. En appliquant ces nanoparticules sur des échantillons d'aluminium et de verre, les substrats sont devenus superhydrophobes. En augmentant la quantité de catalyseur, on a pu générer des nanoparticules de plus gros diamètres. Les particules les plus hydrophobes, de diamètre optimal de 120 nm, donnent

151° d'angle de contact favorisé par la déposition aléatoire créant des microrugosités nanostructurés.

D'autres chercheurs Mahadik et al. [33], ont utilisé ce procédé pour créer une texture sur un substrat métal. Dans un premier temps des nanoparticules de silice y sont déposées, laquelle surface est ensuite recouverte d'une couche triméthylchlorosilane (TMCS) de façon à la rendre superhydrophobe. Le revêtement ainsi obtenu est transparent avec un angle de contact de plus de 165°.

Les procédés Sol-Gel permet la synthèse de revêtements qui non seulement présentant des formes variées, pouvant être intégrées dans différents supports. En effet ces derniers peuvent être appliqués à l'aide de plusieurs méthodes, dont la déposition centrifuge, goutte à goutte, le trempage, et la pulvérisation. Cette dernière qui a été largement utilisée dans la thèse est explicitée dans la prochaine section.

### ***Déposition par pulvérisation***

La méthode la plus simple et la plus utilisée pour obtenir une surface superhydrophobe est la pulvérisation d'un liquide contenant des nanoparticules en suspension. Ses avantages sont ceux de pouvoir recouvrir de grandes surfaces, d'être peu énergivore et de pouvoir être souvent effectué en une seule étape.

Brassard et al. [20] ont traité des échantillons d'aluminium et de verre en y pulvérisant de l'époxy liquide contenant en suspension des nanoparticules de ZnO enduite d'acide stéarique. La microstructure du revêtement obtenu après durcissement de l'époxy présentait un angle de contact de 156°.

### ***Déposition électrochimique***

Un autre procédé largement utilisé est la déposition électrochimique d'une substance permettant de créer des microrugosités. Il consiste à déposer un métal sur une cathode métallique, dans d'un bain électrolytique. Zhang et al. [34] ont utilisé un bain polyélectrolytique pour la déposition d'amas d'or et de 1-dodecaméthiol sur une électrode



d'oxyde d'indium-étain de façon à la rendre superhydrophobe. En faisant varier le temps d'électrodéposition, on a pu obtenir après 15 minutes une couche microstructurée superhydrophobe dont la valeur maximale d'angle de contact atteignait 155 °. Un temps de déposition de plus de 15 minutes n'augmentait pas l'angle de contact, mais permettait seulement la déposition d'une couche plus épaisse, mais restant superhydrophobe.

Huang et al. [35] ont déposé par ce procédé une fine couche superhydrophobe de stéarate de cuivre sur un échantillon de cuivre immergé dans l'acide stéarique. La couche de stéarate obtenue atteint un angle de contact de 153°. Dans cette électrolyse, les micros et nanorugosités superficielles ont favorisé l'emprisonnement de grandes quantités d'air, contribuant ainsi à obtenir un angle de contact.

Tous ces procédés ont permis la création de micros et nanorugosités qui ont rendu les substrats superhydrophobes, que ce soit par arrachement ou par déposition de matériaux. Même si la plupart des méthodes disponibles se sont révélées applicables à grande échelle certaines restent difficilement applicables. Le développement de ces méthodes ont permis à l'industrie de concevoir et mettre en marché des matériaux non mouillables aux applications variées, comme la séparation de l'eau et de l'huile [36], la réduction de la traînée, [20] mais aussi la protection contre la corrosion et la glace. Les deux prochaines sections passent en revue quelques procédés ayant un certain potentiel à réduire et minimiser la corrosion, mais aussi l'accumulation et l'adhérence de la glace.

## **2.6. Comment résiste un revêtement superhydrophobe à la corrosion**

La corrosion est une dégradation des matériaux exposés à un milieu agressif chimiquement, cette dernière étant particulièrement accentuée en milieu marin. La corrosion a comme effet de modifier chimiquement la surface des alliages métalliques, le plus souvent

en l'oxydant. Les parties oxydées non adhérentes se détachent rapidement avec le temps, occasionnant une perte de matériel augmentant avec le temps.

Plusieurs méthodes ont été développées pour contrer ou mitiger ces pertes de matériel, par exemple celles consistant à recouvrir les surfaces à protéger de peintures isolantes et plus récemment de revêtements superhydrophobes. Des chercheurs ont proposé la déposition d'un revêtement superhydrophobe comme méthode de protection des métaux, cette efficacité étant explicable non seulement par les qualités d'isolation du revêtement, mais aussi par l'existence d'une couche d'air limitant le contact du solide avec les milieux corrosifs. Le film d'air créé en surface de la couche de protection a pour effet d'empêcher la migration d'ions vers la surface métallique. En plus de présenter les principales méthodes couramment utilisées pour diminuer ou limiter la corrosion des métaux, cette section présente les principales expérimentations développées pour en évaluer l'efficacité.

Guo et al. [37] proposent de protéger l'aluminium en milieu corrosif en le traitant de façon à le rendre superhydrophobe en surface. L'aluminium est d'abord attaqué chimiquement en le plaçant dans une solution basique où des microrugosités superficielles sont créées. L'échantillon ainsi attaqué est ensuite immergé dans un bain thermique à 120°C contenant du dinitrate de zinc ainsi que de l'ammoniac. Ils obtiennent alors la formation de nanoaiguilles d'oxyde zinc organisées aléatoirement. Ces dernières sont superhydrophobes avec un angle de contact de 151°.

Guo et al. ont évalué l'efficacité à contrer la corrosion dans l'eau de mer de leur revêtement dans deux essais. Le premier a consisté à immerger l'échantillon dans un milieu d'eau salée pendant 90 jours. L'immersion n'a pas vraiment occasionné de changement dans la topographie de l'échantillon. Le deuxième essai a consisté à mesurer la courbe de polarisation, cette dernière démontrant également que le revêtement protège bien la surface. Bien qu'il démontre des propriétés d'adhérence assez élevées à la surface d'aluminium, la durée de vie de la couche de protection reste toutefois limitée.

Liu et al. [38] ont pour leur part développé un revêtement superhydrophobe applicable à la protection anticorrosion du zinc. Les alliages de zinc sont positionnés au bas de l'échelle galvanique; c'est pourquoi ils devraient en principe se corroder très facilement. Toutefois étant donné la forte adhérence de la couche d'oxyde qui s'y forme en surface, leur résistance à la corrosion est souvent plus grande que les métaux présentant un potentiel galvanique plus élevé. Afin de rendre superhydrophobe en surface un alliage de zinc, ils ont immergé un échantillon dans un bain de fluoro silane. Après 5 jours d'immersion, un léger changement quant au fini de surface a été observé au microscope électronique à balayage, mais sans toutefois confirmer de changements importants dans les microrugosités. En ajoutant une molécule fluoro silane, de l'ordre du nm, on lui superpose une nanostructure, ce qui en change la mouillabilité. La surface hydrophile passe donc d'un modèle de Wenzel [15], lequel prône une mouillabilité complète de la surface, au modèle de Cassie-Baxter [16] lequel prône une surface hétérogène entre un solide hydrophobe rugueux pouvant emmagasiner de l'air lui conférant un angle de contact de  $151^\circ$ .

Les essais de polarisation de l'alliage de zinc et de l'alliage recouvert d'un film fluoré donnent deux courbes différentes. La courbe de l'alliage superhydrophobe démontre l'efficacité de la couche fluorée à protéger la surface, cette dernière atteignant un courant de corrosion de deux à trois ordres de grandeur plus bas que celui de l'alliage tel que reçu. Toutefois, la protection obtenue est de courte durée. En effet, après 10 jours, on note une diminution dans l'angle de contact de la couche fluorée; il en est de même pour les courbes de polarisation reprennent l'allure du substrat initial non traité. Un revêtement qui ne dure qu'une dizaine de jours n'est pas suffisamment robuste, ce qui n'est pas très utile dans la société actuelle. Ainsi la méthode consistant à accoler une molécule fluorée en surface de l'alliage n'apparaît pas être une solution durable.

Ishizaki et al. [39] ont développé un autre procédé pour obtenir un revêtement pour rendre superhydrophobe le magnésium en surface. Pour obtenir une couche durable, comme dans le procédé Sol-Gel, ils ont produit une microstructure rugueuse d'oxyde de cérium,

laquelle est ensuite recouverte par un film nanostructuré de fluorosilane de façon à la rendre superhydrophobe. En mesurant la courbe de polarisation de l'échantillon ainsi traité, les chercheurs ont pu montrer que le film fluoré déposé protégeait de façon significative le magnésium. Ils ont déterminé également que le revêtement dans l'essai d'immersion ne se dégradait que très faiblement.

D'autres chercheurs, Li et al. [40], ont développé une méthode pour rendre l'alliage d'aluminium 6061-T6 superhydrophobe. Ils ont d'abord gravé chimiquement l'échantillon d'aluminium en le plongeant dans une solution de HCl et en enduisant après la gravure la surface de fluoroalkylsilane. La microstructure obtenue au terme du traitement est constituée de motifs micro et nanostructurés, le film protecteur étant superhydrophobe avec angle de contact de 156°. L'aluminium ainsi traité offre une excellente résistance à la corrosion tel que démontré par la diminution du courant de corrosion de 80%, et obtenu par spectroscopie d'impédance électrochimique (eis). La résistance élevée à la corrosion, de ces revêtements, est expliquée en partie par l'uniformité du revêtement, mais aussi par la grande quantité d'air emprisonnée dans les microrugosités.

On a présenté précédemment que les chercheurs Huang et al. [21] développée une procédé pour rendre le cuivre superhydrophobe par électrolyse dans un bain d'acide stéarique. En faisant varier la durée de l'électrolyse ils ont été capables, après 90 minutes de traitement, de rendre l'échantillon de cuivre superhydrophobe avec un angle de contact de 155°. La résistance à la polarisation du cuivre ainsi protégé est près de 200 fois supérieure à celle du cuivre non traité. En augmentant le temps d'électrolyse à 120 minutes, l'angle de contact augmente légèrement à 157°; en même temps sa résistance à la polarisation devient 1200X plus grande. Les auteurs ont expliqué qu'en augmentant la durée du traitement on avait permis d'isoler électriquement complètement la surface d'où la résistance élevée mesurée. Les analyses chimiques et microstructurales de la couche déposée ont permis de déterminer que le stéarate de cuivre n'était pas modifié après 24 h de corrosion.

Les chercheurs Ejenstam et al. [41] ont développé une méthode où un revêtement nanocomposite est déposé en multicouches en surface de l'acier, avec en sous-couche d'acrylate de polyester servant d'agent de liaison et de protection. Cette sous-couche est ensuite enduite de nanoparticules de dioxyde de titane, elles-mêmes recouvertes de nanoparticules méthylées par déposition de hexamethyldisiloxane (HMDS) de façon à obtenir une surcouche superhydrophobe ayant un angle de contact de  $151^\circ$ . La stabilité de la surcouche a été évaluée dans l'essai d'immersion dans une solution saline contenant 0.9% de NaCl. Après 100 jours d'immersion dans cette solution, aucun changement visuel n'était perceptible. De plus, l'analyse en spectroscopie d'impédance ne montre aucun changement dans les propriétés électrochimiques de l'acier.

L'obtention de revêtements superhydrophobes résistants à la corrosion peut donc se faire de différentes façons. En passant en revue les travaux publiés à ce sujet, on peut constater que plusieurs méthodes conventionnelles ont été développées par expérimentation en jumelant des matériaux industriels comme le zinc, l'oxyde zinc, l'alumine ou encore la silice, utilisés seuls ou en combinaison avec des recouvrements de molécules de substances hydrophobes comme barrières, tel l'acide stéarique, des silicones ou des silanes. Sur la base des résultats obtenus, ce sont les couches uniformes et relativement épaisses de substances isolantes, pouvant emprisonner une quantité appréciable d'air, qui semblent offrir les meilleures protections anticorrosion.

## **2.7. Comment un revêtement superhydrophobe peut minimiser l'accumulation et l'adhérence de la glace**

La protection des surfaces contre l'accumulation et l'adhérence de la glace est un enjeu important dans les régions froides en particulier sur les plateformes de forage. On peut se demander s'il est possible de modifier le fini de surface d'un substrat de façon à la rendre superhydrophobe tout en étant glaciophobe, i.e. efficace à diminuer ou minimiser l'accumulation et l'adhérence de la glace.

La conception d'un revêtement glaciophobe efficace et durable pour des applications dans des milieux variés nécessite l'optimisation de multiples facteurs, dont la capacité à réduire l'adhérence et l'accumulation de la glace, son adhésion au substrat et également sa durabilité en conditions environnementales sévères. Comprendre l'interaction entre la glace et le substrat est également un aspect important à considérer dans la conception d'un revêtement glaciophobe. L'adhérence de la glace dépend du type de glace qui se dépose en surface d'un substrat, à savoir sa structure granulaire, sa densité et sa porosité.

De la même façon, la composition chimique et physique du substrat est un aspect important à contrôler dans l'adhérence. L'adhérence de la glace diffère selon que la surface du substrat est celle d'un polymère, d'une céramique, ou d'un métal. Généralement, la glace déposée sur une surface métallique présente une adhérence beaucoup plus forte que sur un polymère, ce dernier ayant une conductibilité thermique moindre.

On peut se demander de quelle façon une surface superhydrophobe pourrait être efficace à la fois diminuer l'adhérence et l'accumulation de la glace, soit en augmentant le temps de solidification de l'eau ou encore en l'empêchant de s'y accrocher avant de geler [19, 42].

Tourkine et al. [42] ont proposé comme explication que c'est la couche d'air emprisonnée dans les macro et microrugosités de la microstructure superhydrophobe qui permet la création d'une barrière thermique agissant entre l'eau et l'interface solide. Alizadeh et al. [43] ont ajouté comme autre explication que c'est la solidification de l'eau qui est retardée en raison non seulement de la surface de contact plus petite entre le substrat et l'eau, mais aussi de la valeur élevée de l'angle de contact qui favorise la surfusion.

On sait d'autre part que la glace adhère fortement aux matériaux, en raison principalement des molécules polaires en présence, comme les radicaux -OH et -O, interagissant chimiquement avec la surface solide. Quatre mécanismes physiques sont impliqués dans l'adhérence de la glace à un substrat solide, dont trois faisant intervenir des forces de nature électrique à savoir : 1. La liaison hydrogène; 2. La force de Van der Waals

et 3. La force électrostatique. Des trois forces de nature électriques, c'est celle électrostatique qui semble être la plus importante [44, 45]. Les charges induites sur la glace sont à l'inverse de celles présentes sur la surface. Plus le matériau sera isolant aux plans thermique et électrique, plus cette force sera faible. Inversement, sur un conducteur, comme un métal, plus cette force sera plus élevée.

Le quatrième mécanisme impliqué dans l'adhérence de la glace est le fini ou la rugosité de surface [46]. Les chercheurs Cao et al. [47] ont développé une surface superhydrophobe à partir de résine d'acrylique et de microparticules et de nanoparticules hydrophobes de silice. Ils ont remarqué que les microrugosités avaient un effet considérable sur l'angle de contact de l'eau permettant d'atteindre la superhydrophobicité alors que les nanorugosités, induites par les nanoparticules, influencent l'adhérence de la glace. Les chercheurs ont obtenu une surface hydrophobe à partir d'un polymère isolant contenant de la silice et des composés fluorés. Le revêtement possède de faibles rugosités, mais aussi une interaction avec l'eau très faible à cause de la présence des groupes de molécules fluorées. Ils n'ont toutefois pas déterminé la valeur de l'adhérence de la glace au polymère traité. Ils ont seulement déterminé qu'à une température minimale -5.6 °C, la glace ne s'y accumule pas. La température utilisée dans leurs essais est toutefois plus élevée que la température de surfusion de l'eau. Les photographies présentées montrent clairement que les gouttes de 1 à 2 mm d'eau glissent en surface avant d'y geler complètement et ainsi n'adhèrent pas en touchant la surface. La température utilisée est toutefois relativement élevée et le revêtement ne s'avère efficace à réduire l'accumulation que lorsqu'il est placé face au jet de gouttes, favorisant un écoulement des gouttes.

Plus récemment, Boinovich et al. [48] ont obtenu un revêtement glaciophobe durable applicable à l'acier. Ils ont traité l'acier en le recouvrant d'un composé de silice et d'un polymère fluoré. L'adhérence du revêtement au substrat tel que mesuré a été jugée satisfaisante selon la norme ASTM. Le comportement glaciophobe du revêtement a été évalué dans deux essais distincts : l'essai d'accumulation et le cycle de givrage-dégivrage.

Le premier est effectué à l'extérieur sur le terrain. Durant cet essai, dont les conditions ne sont pas contrôlées, ils ont comparé la quantité de glace accumulée sur un panneau d'acier tel que reçu à celle déposée sur un panneau d'acier rendu superhydrophobe. Les photos présentées montrent que le panneau superhydrophobe n'accumule pas de glace en comparaison avec le panneau non traité. Dans le second essai, ils ont effectué quelques cycles de givrage et dégivrage pour montrer que l'efficacité du revêtement ne change pas. Toutefois, ils n'ont pas mentionné la méthode de dégivrage utilisée ni quantifié la valeur de l'adhérence de la glace en surface.

Zheng et al. [49] ont aussi obtenu un revêtement superhydrophobe ayant un effet glaciophobe. En disposant des nanotubes de carbone sur du verre, de façon à y créer des micros et nanorugosités, et en les immergeant dans l'acétone, ils ont obtenu une surface rugueuse et avec une faible tension superficielle donnant un angle de contact de  $160^\circ$ . Aucune étude n'a été faite pour évaluer l'adhérence du revêtement au substrat. Ils ont seulement montré par imagerie haute vitesse que lorsque le substrat est incliné à un angle de  $30^\circ$ , une goutte d'eau d'un mm surfondue ne s'y dépose pas, mais roulent à l'extérieure avant de se solidifier. Néanmoins, lorsque le substrat est déposé à plat, les auteurs n'ont pas indiqué si la glace s'y adhère ou s'y accumule.

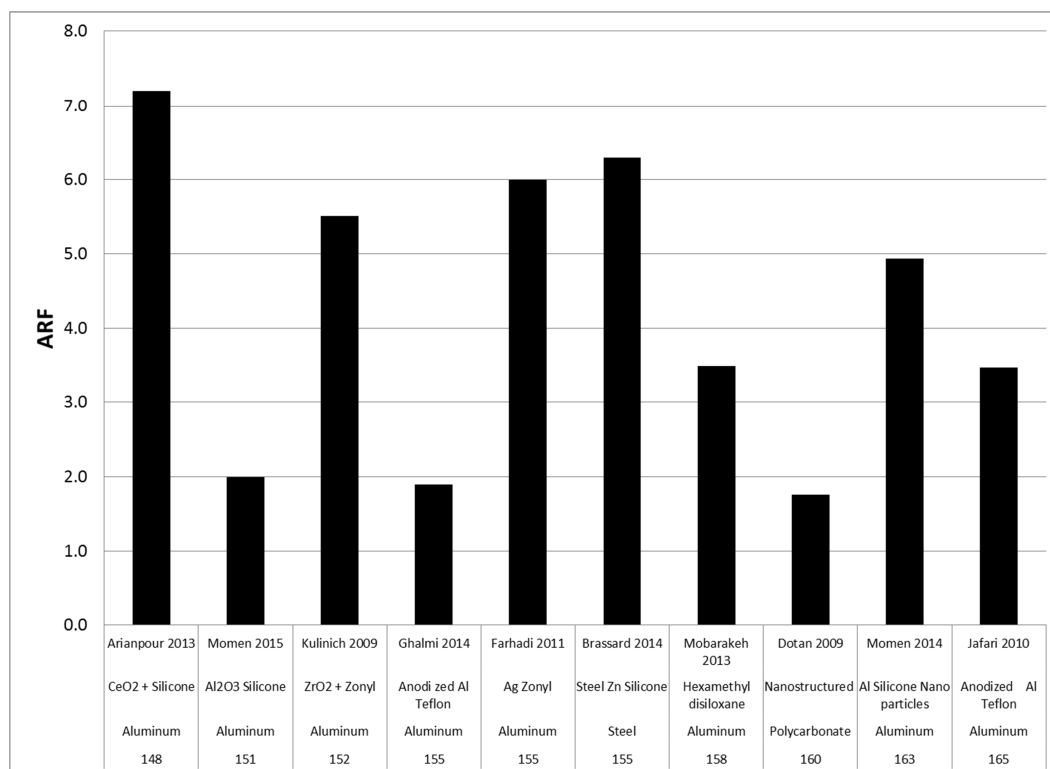
L'utilisation de tétrafluoroéthylène, connu sous le nom commercial de Teflon, pour obtenir un revêtement hydrophobe avec un effet glaciophobe a aussi été expérimentée. Menini et al. [50] l'ont utilisé pour la protection de surface d'alliage d'aluminium. Pour ce faire, ils ont déposé le Téflon par plasma, une technique assez couteuse, sur de l'aluminium anodisé. L'échantillon hydrophobe ayant un angle de  $149^\circ$  a ensuite été glacé par givrage atmosphérique et ils ont pu mesurer l'adhérence de la glace en centrifugeuse. Comparativement à l'aluminium, la glace y adhère 2.4 fois moins. Dans cet article, il est montré comment la glace adhère à la surface, mais pas comment elle s'y accumule. Il est dans ce cas difficile de démontrer le caractère glaciophobe du revêtement et encore moins d'en démontrer la durabilité.



L'utilisation de revêtements comme traitement de surface pour diminuer l'adhérence et l'accumulation de la glace est d'actualité. Diverses études récentes ont permis de déterminer que sa nature chimique ne devait pas essentiellement contenir des molécules de fluor pour diminuer l'adhérence de la glace, mais que l'utilisation de produit contenant des groupements méthylés ( $-CH_3$ ) pourrait être la clé pour obtenir des revêtements glaciophobes qui résistent de façon satisfaisante [8-11].

Une analyse des références les plus récentes disponibles, traitant de l'évaluation du caractère glaciophobe des revêtements, montre que l'évaluation peut porter sur plusieurs critères : l'évaluation de glace accumulée [7, 19, 51-54], le niveau de résistance au nombre de cycles de glaçage et de déglacage [55-57] et l'évaluation de l'adhérence de la glace [58-68]. Quelques groupes de chercheurs ont développé des essais d'accumulation de la glace [7, 19, 51-54]. Ces essais sont réalisés en milieu naturel ou encore en chambre froide. Dans une chambre froide, l'utilisation de gicleurs et de ventilateur permet de reproduire des conditions d'accumulation semblables à celles rencontrées conditions extérieures. La méthode d'évaluation la plus importante du caractère glaciophobe reste la mesure de l'adhérence de la glace, pour laquelle plusieurs appareils ont été développés. Cependant, il existe autant de méthodes qu'il existe de chercheurs. La méthode la plus populaire est celle utilisant une centrifugeuse. L'utilisation d'une lame d'un substrat glacé à une extrémité, mise en rotation, en accélération constante, permet de mesurer la vitesse de détachement. Cette valeur est ensuite transposée en contrainte d'adhérence la glace à partir de la force centrifuge exercée lors du décollement [69-71].

La Figure 11 compare plusieurs valeurs du facteur de réduction de l'adhérence ARF telles que mesurées par centrifugeuse qui sont disponibles dans la littérature [51, 55, 72-76].



**Figure 11 : Valeur d'ARF de la glace sur des échantillons superhydrophobes tels que déterminés par centrifugeuse.**

La diminution de l'adhérence de la glace est exprimée en ARF. Si on l'exprime en pourcentage, cette dernière n'est pas bien représentative de la diminution en raison de la très faible valeur de l'adhérence requise pour obtenir le décollement de la glace. En effet le pourcentage de réduction de l'adhérence d'un revêtement avec un ARF de 2, correspondrait à une diminution de 50 % de l'adhérence. Même si à première vue une valeur d'adhérence diminuée de 50 % apparaît importante, elle reste encore de 50 à 100 fois trop grande pour l'auto délestage d'un substrat métallique sous l'action des forces naturelles.

L'adhérence de la glace est systématiquement réduite sur tous les revêtements superhydrophobes présentés, les valeurs obtenues varient entre 2 à environ 7, avec une moyenne de 4.5. Les revêtements testés varient pour chacun des auteurs, selon qu'ils sont constitués de silicone, de composés fluorés, comme le téflon ou encore de nanoparticules d'oxydes. Les microstructures des revêtements évalués montrent toute la présence de rugosités à l'échelle micro et nano avec des valeurs d'angles de contact de contact entre 148

° et 163°. Ceci montre ainsi un potentiel assez élevé de l'utilisation de ce type de surface comme solution potentielle pour réduire ou minimiser à la fois l'adhérence et l'accumulation de la glace.

Au terme de cette revue de littérature il semble clair que l'utilisation d'un revêtement superhydrophobe, dont les macros, micros et nanorugosités de la structure favorisent l'emprisonnement d'air diminuant la surface directement en contact avec la glace ce qui contribue à mitiger l'accumulation et l'adhérence de la glace, et ce sans en changer le degré de résistance à la corrosion. Il apparaît, selon ces données que la relation entre, les rugosités de surface et l'angle de contact avec l'eau contrôlant la superhydrophobicité et les fonctions glaciophobes ne sont pas clairement établis. Il donc semble raisonnable de vérifier qu'un matériau superhydrophobe puisse diminuer l'adhérence et l'accumulation de la glace tout en possédant des propriétés anticorrosion raisonnables. Dans le présent travail, l'approche utilisée pour rendre les échantillons superhydrophobes sera basée sur la reproduction de micros et de nano rugosités observées sur la feuille de Lotus.

## CHAPITRE 3 : MÉTHODOLOGIE

Ce chapitre décrit les échantillons et les substances utilisés pour la préparation des revêtements, les méthodes utilisées pour leur caractérisation physico-chimique ainsi que pour l'évaluation de leurs propriétés glaciophobe et anticorrosion.

### 3.1. Substrats métalliques

Deux substrats métalliques couramment utilisés dans l'industrie, l'un étant l'acier et le second l'aluminium, ont été utilisés pour obtenir les surfaces devant recevoir les revêtements étudiés

#### 3.1.1. Préparation des échantillons

Les dimensions retenues pour les échantillons étant une épaisseur de 1.5 mm, une largeur de 2.5 cm, et une longueur de 5 cm (2 pouces carrés). Les deux substrats sont présentés à la photo de la Figure 12.

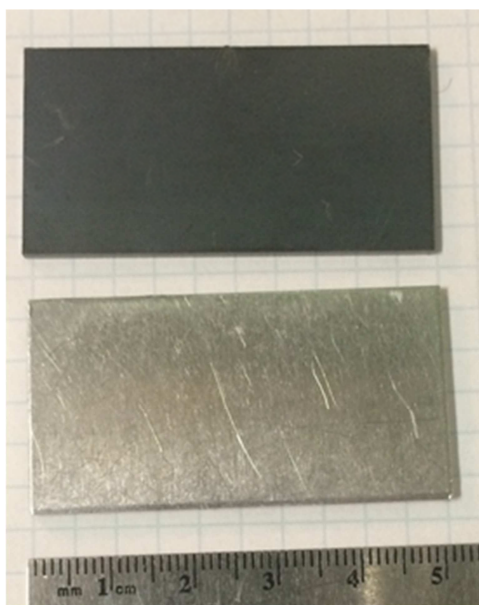


Figure 12 : Échantillons : d'acier (haut) et d'aluminium (bas) utilisés dans la thèse.

La façon de procéder à laquelle on a songé au départ était de les découper à partir de tôles d'un acier et d'un alliage d'aluminium commercial. Mais étant donné l'objectif de notre recherche qui est le développement de nouveaux traitements de surface et de la compréhension des phénomènes en jeu, on a choisi de découper les échantillons d'acier à même une tôle de SAE 1018 (0.18 % de C) laminés à froid non galvanisé. Aux fins de la recherche, les échantillons après découpage ont été galvanisés en les recouvrant d'une couche de zinc déposée par électrolyse. Pour leur part, les échantillons d'aluminium sont d'abord découpés aux dimensions ciblées à partir d'une tôle de l'alliage de la nuance 6061 composée majoritairement d'aluminium, de cuivre et magnésium. La condition T6, identifiant que l'aluminium qui a été mis en solution, trempé et revenu. Enfin l'aluminium a été par la suite gravé ou attaqué chimiquement en surface, les revêtements y étant déposés par la suite.

Pour le nettoyage, tous les échantillons ont été positionnés verticalement par groupe de sept sur un support pour être ensuite plongés dans un bain à ultrasons Branson modèle 1800. Le lavage comporte quatre étapes. La première étape est un dégraissage de 15 minutes dans une solution savonneuse dégraisseur diluée à 1 %, Liquinox Alconox; la seconde est un rinçage à l'eau du robinet durant 5 minutes; la troisième et la quatrième sont chacune un rinçage de 5 minutes dans de l'eau distillée. Ce triple rinçage permet d'éliminer complètement le savon. Les échantillons ont ensuite été séchés à l'air sur un support où ils sont disposés à un angle de 80° pour permettre à l'eau de s'écouler complètement. Après séchage, ils sont finalement chauffés dans un four à 70°C pendant au moins 12 h, où ils s'assèchent complètement. Avant la texturation, une face des échantillons est recouverte d'un ruban adhésif de façon à avoir une seule face exposée et traitée.

## 3.2. Texturation des échantillons

La texturation des échantillons a été effectuée en contrôlant deux facteurs. La première étant de créer des microrugosités puis ensuite les recouvrir d'un revêtement composé de nanorugosités, ces dernières étant hydrophobes.

### 3.2.1. Création des microrugosités

Deux méthodes ont été utilisées pour créer des microrugosités sur les échantillons à savoir : 1. Par électrodéposition d'une couche de zinc (Zn) recouverte ensuite de silicone; 2. Par gravure chimique de l'aluminium recouvert en surface du même produit. Ces deux méthodes sont détaillées dans les prochaines sections

#### *Électrodéposition de zinc pur sur l'acier*

Le zinc pur a été électrodéposé sur des substrats d'acier dans un bain électrochimique à trois électrodes. L'échantillon d'acier a été utilisé comme électrode négative, un échantillon de platine comme électrode positive, et une électrode calomel d'argent/chlorure d'argent (Ag/AgCl) comme électrode de référence. L'électrodéposition a été contrôlée par une source de tension variable (Potentiostat Voltalab PGZ100) contrôlée par ordinateur. Le bain électrochimique est composé de chlorure de zinc à 0.1 M ( $\text{ZnCl}_2$ , pureté  $\geq 98$  % de Sigma Aldrich) et de 0.01 M de nitrate de zinc hexahydrate ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , pureté  $\geq 98$  % de Sigma Aldrich). Le pH de la solution a été ajusté à 2.0 en ajoutant de l'acide nitrique à 0.1 M ( $\text{HNO}_3$ ,  $\geq 90$  % de Sigma Aldrich).

Pour la déposition du zinc dans chacun des essais, les électrodes sont fixées solidement sur un support. Le volume de solution dans le bain a été maintenu constant à 50 ml de façon à permettre l'immersion de seulement 1 pouce carré des échantillons d'acier.

Sous un potentiel appliqué constant à -1400 mV, un temps d'électrolyse a été varié entre 0 à 15 minutes pour le recouvrement de zinc des échantillons d'acier. Ces derniers deviennent de plus en plus noir, selon le temps. Les épaisseurs des couches de zinc obtenues ont été estimées par la Loi de Faraday [77]. Ces épaisseurs varient entre 50 nm à

500 nm dépendamment du temps de déposition. Au terme de l'électrolyse, les échantillons ont été rincés dans l'eau distillée puis placée dans un four à 70 °C pendant un minimum de 12 h.

### ***Gravure chimique de l'aluminium***

Des échantillons d'aluminium ont été gravés chimiquement en surface par immersion complète de 2 pouces carrés de surface exposée, dans une solution aqueuse à 40 %v d'acide chlorhydrique (HCl., Fisher, pureté 99.999 %). Les échantillons sont traités un à la fois où ils sont plongés durant 8 minutes dans 50 ml solution acide dans un bécher profond. La solution est ensuite renouvelée à chaque échantillon. Au terme de la gravure, les échantillons sont rincés à l'eau distillée puis déposés à un angle de 80° pour permettre à l'eau de s'écouler. Les échantillons ont ensuite été asséchés dans un four à 70 °C pour un temps minimal de 12h.

### 3.3. Obtention des nanorugosités hydrophobes

Plusieurs façons d'obtenir des nanorugosités sont actuellement disponibles. Le Tableau 1 présente une liste de ces matériaux, qui pourraient être utilisés pour les obtenir.

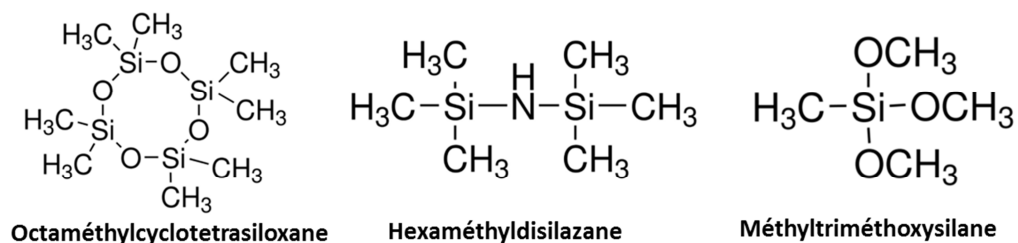
**Tableau 1 : Matériaux susceptibles d'être utilisés pour obtenir une nanostructure hydrophobe**

Matériaux	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Nature	Forme	Coûts
Teflon	2.2	Hydrophobe	Plasma	Élevé
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.9	Hydrophile	Nanoparticules	Bas
ZnO	5.6	Hydrophile	Nanoparticules	Bas
SiO <sub>2</sub>	2.6	Hydrophile	Nanoparticules	Bas
TiO <sub>2</sub>	4.2	Hydrophile	Nanoparticules	Bas
Graphite	0.6	Hydrophile	Nanoparticules	Bas
Graphène	0.7	Hydrophobe	Nanoplaques	Élevé
Polymethylhydrosiloxane	1	Hydrophobe	Liquide	Basse
Silicone	1	Hydrophobe	Pâte liquide	Basse

La plupart des matériaux contenus dans cette liste sont disponibles sous forme de nanoparticules, de tailles variant de 100 à 500 nm. Le Téflon (polytetrafluoroéthylène) est un excellent candidat potentiel, en raison de sa nature très hydrophobe et sa résistance mécanique élevée. Son utilisation n'a toutefois pas été retenue en raison de son coût était élevé et sa méthode d'application requérant un appareillage spécialisé. La plupart des nanoparticules présentées sont naturellement hydrophiles, et ne démontrent pas une bonne adhérence, lorsque déposée telle quelle sur un solide. L'utilisation de polymères commerciaux comme le silicone pourrait permettre l'obtention d'une couche nanostructurée hydrophobe résistante mécaniquement. Le revêtement de silicone réticulé, désigné silicone 1035 produit par MG-Chemicals, un composé commercial peu dispendieux vendu en tube,



sous forme de pâte non polymérisée. Ses principaux composés polymérisant sont: l'octaméthylcyclotetrasiloxane, le 1,1,1,3,3,3-hexaméthylidisilazane et le méthyltriméthoxysilane. Les monomères des trois composés sont représentés à la Figure 13.



**Figure 13 : principaux composés chimiques du silicone 1035.**

Une fois copolymérisé, on obtient un film qui possède d'excellentes propriétés mécaniques en raison des différentes grosseurs de monomères. Ce silicone a été sélectionné en raison de sa plage étendue de température d'utilisation, comprise entre - 60 °C et 204 °C, de sa faible conductivité thermique de 0.06 W/m K et de ses groupements terminaux méthylés hydrophobes (-CH<sub>3</sub>), dont il est principalement constitué et qui lui confère une faible mouillabilité. Le temps de vieillissement suggéré par le fabricant est variable, étant compris entre 12 et 24 h.

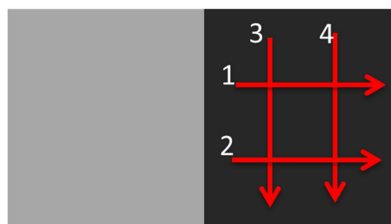
Pour utiliser le silicone comme revêtement, ce dernier a été dilué dans 50 ml de toluène (Grade ACS, Fisher) à différents ratios massiques compris entre 0.5 %m. et 30 %m. Pour toutes les dilutions, le silicone est d'abord pesé dans une bouteille de verre de 60 ml, dans laquelle on ajoute le toluène. La solution est mélangée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 60 minutes, où le silicone est dispersé uniformément en suspension colloïdale. Ce composé chimique a été utilisé pour recouvrir les deux substrats. Cette solution est appliquée sur les échantillons. Le toluène s'évapore, ce qui permet aux monomères du silicone de polymériser de façon à créer des nanorugosités.

La solution de base a été appliquée à l'aide d'un pulvérisateur du type Iwata eclipse, montré à la Figure 14, selon les mêmes patrons.



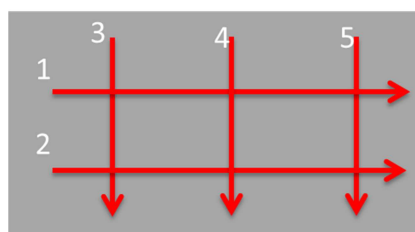
**Figure 14 : Pulvérisateur à air comprimé utilisé pour les revêtements**

Le patron de déposition effectué pour les échantillons d'acier galvanisé, est représenté sur la Figure 15. Le patron de déposition comporte quatre passages, deux à l'horizontale puis deux à la verticale. L'épaisseur du film de silicone obtenu après pulvérisation de la solution à 5 %m. copolymérisé est estimée à moins de 100 nm.



**Figure 15 : Patron de pulvérisation de la solution sur l'acier recouvert de zinc.**

La Figure 16 montre le patron suivi lors de l'application pour les échantillons d'aluminium gravé comprend deux passages horizontaux et trois passages verticaux.



**Figure 16 : Patron de pulvérisation sur l'aluminium.**

Les épaisseurs en fonction du %m. de silicone copolymérisé après 24h sont colligées au Tableau 2.

**Tableau 2 : Épaisseur de silicone en fonction du %m. dans le toluène.**

<b>%m. de silicone dans le toluène</b>	<b>Épaisseur</b>
0-3	<50 nm
5	~ 100 nm
15	~11 000 nm (11 µm)
30	~22 000 nm (22 µm)

La non-linéarité entre l'épaisseur et le %m. peut s'expliquer par un mode de dépôt modifié par la viscosité de la solution mère. Pour cette raison la valeur de %m. sera utilisée dans les Chapitres.

Au terme de la pulvérisation du silicone, les échantillons sont laissés à l'air ambiant pendant au moins 24h de manière à permettre au toluène de s'évaporer et aux mères du silicone copolymérisées. Après séchage et copolymérisation, on obtient des films de silicone nanostructurés rigides et adhérent, de différentes épaisseurs avec lequel peut procéder aux analyses subséquentes.

### **3.3.1. Incorporation de nanoparticules d'oxyde de zinc dans le silicone**

L'incorporation des nanoparticules d'oxyde de zinc dans le silicone a été effectué pour l'obtention d'une troisième famille de revêtements micro et nanostructurés. Ces revêtements sont constitués de nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) liées chimiquement avec le polyméthylhydrosiloxane (PMHS) agglomérées dans du silicone. L'élaboration de cette famille de revêtement s'est effectué trois étapes soient : 1. La préparation des nanoparticules hydrophobes; 2. La conception d'une couche d'apprêt; et 3. La préparation

d'une surcouche nanocomposite. Les protocoles d'obtention de telles couches sont décrits ci-après.

### ***Préparation des nanoparticules hydrophobes***

Des nanoparticules de ZnO hydrophiles (MK nano) entre 50 et 150 nm de diamètres ont été mises en suspension dans du toluène (Fisher ACS grade). Cette première solution a été ensuite agitée pendant 10 minutes dans un bain ultrasonique de manière à assurer une bonne dispersion des nanoparticules. Des gouttes du composé PMHS ( $((\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)\text{HSiO}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$ ), Sigma Aldrich) ont été ajoutées au mélange de façon à obtenir différentes concentrations. En prenant soin de bien les mélanger pendant 10 minutes dans un bain ultrasonique de façon à les rendre homogènes. Ces solutions ont été ensuite pulvérisées à la surface des échantillons d'aluminium, selon le patron de déposition décrit à la Figure 16. Les échantillons ainsi traités en surface sont prêts à être analysés après un séchage de 24 h.

### ***Préparation d'une couche d'apprêt de silicone-PMHS (T70)***




Une couche d'apprêt a été développée dans le but d'augmenter l'adhérence des revêtements avec le substrat ainsi que d'en obtenir une meilleure protection contre la corrosion. La couche d'apprêt a été obtenue à partir d'une solution contenant 1 g silicone et mélangé 0.1 g de PMHS en suspension dans 50 ml de toluène. Avant d'être appliquée, la solution a été agitée pendant 60 minutes dans un bain ultrasonique afin de la rendre homogène. La solution a ensuite été déposée de deux façons en surface des échantillons d'aluminium préalablement nettoyés, soit en plusieurs couches enduction centrifuge et en une seule couche par pulvérisation. Les substrats ont ensuite été laissés à l'air libre pendant 24 h avant d'être caractérisés.

***Préparation de la surcouche nanocomposite de ZnO-PMHS et de silicone  
(T62)***

Dans le but d'optimiser l'adhérence du revêtement, on a étudié l'effet de la quantité de ZnO-PMHS ajoutée à une solution de silicone à 5 %m. mise en suspension dans le toluène. Différents volumes de ZnO-PMHS en solution dans le toluène ont été ajoutés aux solutions de silicone. Ces dernières ont été homogénéisées par agitation pendant 10 minutes dans un bain ultrasonique avant d'être pulvérisées en surface des échantillons d'aluminium préalablement recouverts de la couche d'apprêt. Le temps d'attente entre les pulvérisations de la couche d'apprêt et de la surcouche de ZnO-PMHS est de 1 h.

Les dénominations et descriptions des revêtements préparés de cette façon ont été inclus dans le Tableau 3, dans le but de simplifier la compréhension.

**Tableau 3 : Dénomination et description des variations du revêtement développé.**

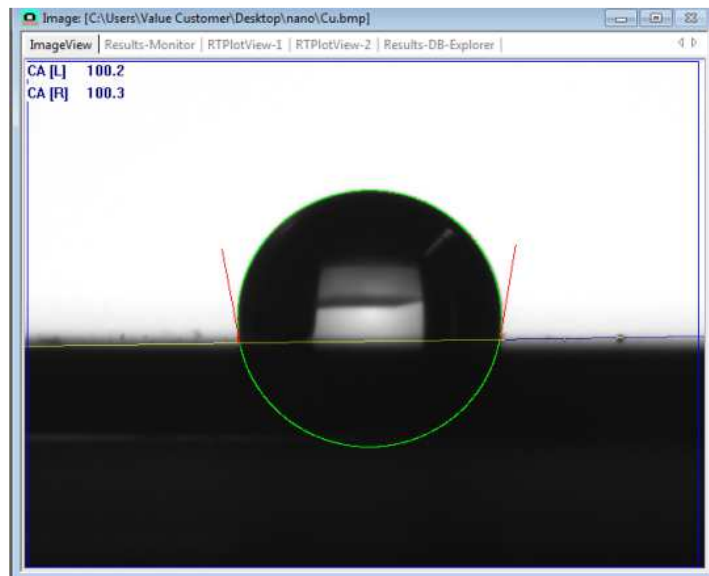
Dénominations	Schéma	Épaisseur du film ( $\mu\text{m}$ )
<b>T70</b> <b>Couche d'apprêt</b>		3
<b>T62</b> <b>Surcouche de ZnO-PMHS</b>		5
<b>T70 + T62</b> <b>Nanocomposite multicouches</b>		9

### 3.4. Caractérisation des revêtements

Tous les revêtements développés ont été caractérisés dans le but d'optimiser leurs propriétés. Le but visé dans l'optimisation étant l'obtention d'un revêtement ayant l'angle de contact le plus élevé tout en ayant une adhérence satisfaisant à la norme. Cette section contient une description de l'appareillage et des procédures utilisées pour en déterminer les caractéristiques.

#### 3.4.1. Angle de contact

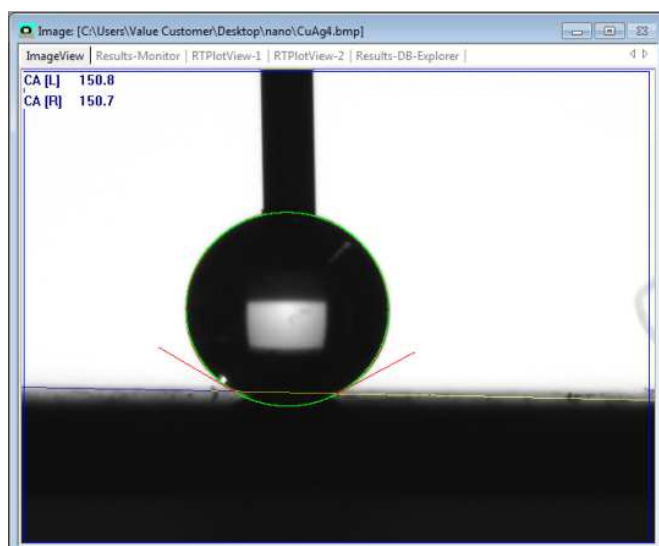
La mesure de l'angle de contact permet de quantifier le niveau de mouillabilité de la surface. La mesure de l'angle de contact est effectuée avec l'appareil Krüss (DSA100). Ce dernier permet automatiquement la formation, à l'extrémité d'une seringue, d'une goutte d'eau de 5  $\mu$ l, d'environ de 1.5 mm de diamètre tel que présenté à la Figure 17.



**Figure 17 : Goutte d'environ 5  $\mu$ l dont l'angle de contact est de 100°.**

Elle est ensuite déposée manuellement en surface de l'échantillon étudié avec la seringue, laquelle est ensuite retirée de la goutte. Le logiciel permet la détection automatique de la surface du solide, définie par une ligne jaune, et de l'interface de la goutte d'eau représentée par le cercle en vert. À partir de l'analyse de l'image, le logiciel donne

automatiquement l'angle de contact à gauche (CA[L]) et l'angle de contact à droite (CA[R]). La Figure 17 montre l'interface d'une goutte d'eau ayant un angle de contact d'environ 100 °, telle que visualisée par le logiciel DSA3 de l'appareil. Dans le cas particulier des surfaces superhydrophobes, ayant un angle de contact supérieur à 120 ° il arrive que la goutte d'eau reste accrochée à la seringue. Dans ces cas, pour la mesure de l'angle de contact, il faut s'assurer que la goutte d'eau est en contact avec la surface sans que la seringue n'induisse de force. La mesure de l'angle de contact sur une surface superhydrophobe est représentée à la Figure 18.

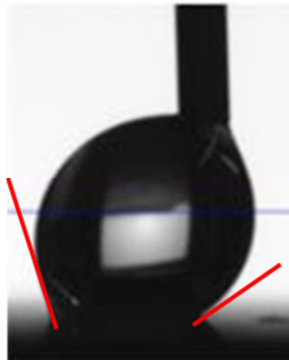


**Figure 18 : Goutte d'eau 5  $\mu$ l (1.5 mm de diamètre) déposée sur une surface superhydrophobe encore attachée à la seringue.**

Pour chaque surface d'échantillon étudié, cinq mesures d'angle de contact ont été effectuées, la valeur retenue correspondant à la moyenne de ces angles et l'écart-type l'erreur statistique.

Sur les surfaces superhydrophobes, en plus de l'angle de contact, on a mesuré son hystérésis. L'hystérésis permet de confirmer la superhydrophobicité des revêtements avec une goutte d'eau si l'hystérésis est inférieure à moins de 10 °[78]. Pour cette mesure, la surface de l'échantillon est déplacée automatiquement de 0.5 cm vers la gauche. L'hystérésis de l'angle de contact est obtenue par soustraction des deux valeurs d'angle

définies par le logiciel après le déplacement tel qu'illustrées à la Figure 19 où les lignes rouges montrent les angles utilisés dans le calcul. Cinq (5) mesures ont été prises à cinq endroits différents choisies de façon aléatoire sur les substrats. Le résultat obtenu pour chaque surface correspond à la moyenne de ces cinq mesures et l'écart-type à l'erreur statistique.



**Figure 19 : Hystérésis de l'Angle de contact sur une surface.**

#### 3.1.1. Profils de rugosité des surfaces

Les profils de rugosités des surfaces ont été obtenus à l'aide d'un profilomètre. L'appareil utilisé est un microscope couplé au logiciel Mapvue, ce dernier permettant l'analyse de la surface sans contact. L'appareil consiste à analyser la surface à partir de la lumière qu'elle réfléchit, son logiciel y permettant la mesure d'un profil en trois dimensions. Ce dernier permet aussi le calcul automatique des paramètres de rugosités tel le  $R_{rms}$  (root mean square roughness). Cette dernière valeur est la racine carrée de la somme des valeurs moyennes des amplitudes au carré. Cinq (5) valeurs ont été prises à cinq endroits différents de façon aléatoire sur les substrats choisis. Le résultat obtenu pour chaque surface correspond à la moyenne de ces valeurs  $R_{rms}$ , l'écart-type correspondant à l'erreur statistique.

#### 3.4.2. Examen de la texture superficielle

L'examen de la texture superficielle des revêtements a été effectué à l'aide d'un microscope électronique à balayage (SEM) permettant l'obtention d'images à fort



grossissement pouvant atteindre 20 000X. La microscopie électronique à balayage utilise l'interaction électrons-matière pour obtenir des images de haute résolution. L'appareil utilisé dans ce travail est un SEM Jeol (modèle JSM 6480LV).

Pour l'analyse des revêtements et des substrats avec cet appareil, ces derniers sont d'abord placés 72 h dans un environnement sous vide, après quoi, ils sont recouverts d'une fine couche d'or pour en augmenter la conduction et ainsi améliorer la qualité de l'image. Pour déposer cette couche d'or, on l'applique par plasma pendant 140 s. Les échantillons ainsi préparés sont ensuite fixés sur un support à l'aide d'un adhésif conducteur, les contours des substrats étant recouverts de ruban adhésif en cuivre. Toutes ces manipulations vont permettre l'obtention d'images de meilleure résolution.

Lors de l'examen de l'échantillon, le microscope opère à une grosseur de champ de 40 °, la distance entre le filament et la surface, *Walking Distance* WD étant de 10 mm. L'ajustement du point focal s'effectue au plus grand grossissement possible, soit à environ 20 000 X. Le grossissement est par la suite réduit à 500 X. La surface est examinée dans toute sa grandeur afin de déterminer s'il y a présence de défauts et de discontinuités. Des photographies des surfaces sont prises à différents grossissements, 100X, 500X, 1000X, 2000X, 5000X et 10 000X à trois reprises. La plupart des images présentées ont été prises à un grossissement de 1000 X.

Cet appareil est aussi couplé à un dispersiomètre mesurant l'Énergie de Dispersion des rayons X (EDX) permettant l'identification des éléments présents en surface. L'analyse EDX de chaque surface a été effectuée à un grossissement de 500 X à trois endroits différents, la surface examinée étant visionnée à l'intérieur d'un rectangle.

### **3.4.3. Analyse par diffraction des rayons X**

Les éléments cristallins en surface des échantillons ont été identifiés à l'aide d'un diffractomètre à rayons X (XRD). L'appareil utilisé est de modèle D8 *discover system* (Bruker). Le balayage des échantillons a été effectué à tous les 0.02 ° de l'angle de

diffraction. Les correspondances des pics ont été déterminés à partir des données de la littérature et celles du *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

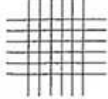
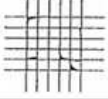
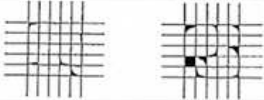
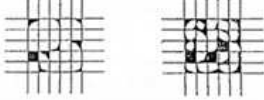
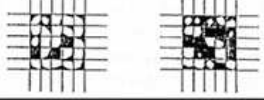
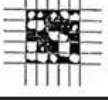
#### **3.4.4. Analyse par absorption des infrarouges**

Les liaisons chimiques des composés des revêtements ont été déterminées par spectroscopie infrarouge. L'appareil utilisé est un modèle *FTIR Spectrometer Cary 630* (Agilent Technologies), est couplé à un capteur ATR (*Attenuated total reflectance*) mesurant la réflexion totale IR. Le logiciel Microlab PC permet l'analyse des surfaces et l'identification des liaisons chimiques. Les correspondances aux différentes liaisons sont déterminées à partir des données de la littérature et de celles emmagasinées dans le logiciel de l'appareil. Le spectre présenté correspondant à la moyenne de cinq balayages.

#### **3.4.5. Adhérence des revêtements aux substrats**

L'analyse du niveau d'adhérence des revêtements a été effectuée à l'aide d'un «*Cross-hatch Cutter*». Cet instrument respecte la norme ASTM sous la désignation D 3359 [79]. Une lame à 10 dents spécialement conçue pour couper la surface crée un quadrillage en effectuant deux passages à 90° une forme en croix. La surface ainsi quadrillée est ensuite nettoyée des parties arrachées avec la brosse fournie. Un ruban adhésif respectant la norme ASTM est alors appliqué à la surface et retiré en le tirant perpendiculairement, selon un angle de 90° avec la surface. En plaçant le ruban sur une surface contrastante, il est possible d'évaluer comment le revêtement est arraché de la surface. Dans le Tableau 4 ci-dessous, on retrouve la classification proposée par la norme D 3359.

**Tableau 4 : Norme ASTM d'adhérence de revêtement à des substrats.**

Classification	% of Area Removed	Surface of Cross-cut Area From Which Flaking has Occured for 6 Parallel Cuts & Adhesion range by %
5B	0% None	
4B	Less than 5%	
3B	5 - 15%	
2B	15 - 35%	
1B	35 - 65%	
0B	Greater than 65%	

La classification est faite selon six groupes. 5B est la cote donnée pour une surface où aucune partie n'est arrachée lors du décollement de l'adhésif. La cote 4B est donnée, quand moins de 5 % de la surface est arrachée, 3B pour un arrachement de 5 à 15 %, 2B pour 15 à 35 %, 1B de 35 à 65 % et finalement 0B quand l'arrachement atteint plus de 65 %. L'analyse peut varier d'un utilisateur à un autre, mais l'observation avec les outils appropriés, comme une loupe et un bon éclairage permettent une meilleure compréhension de l'adhérence du revêtement. Les deux seules cotes acceptables sont celles 4B et 5B.

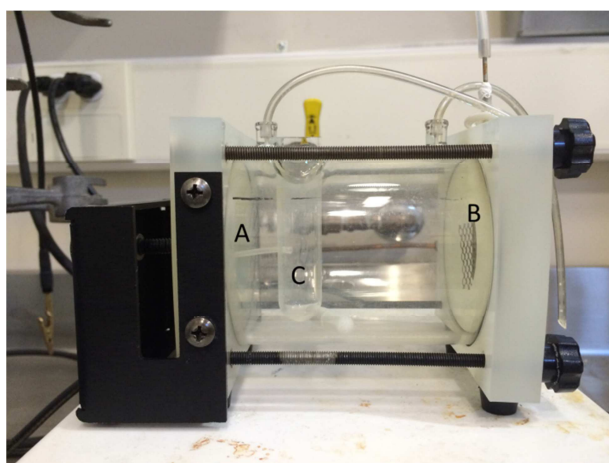
#### 3.4.6. Estimation de l'épaisseur des revêtements

L'épaisseur des revêtements a été estimée par différentes méthodes. La première méthode consiste à mesurer les masses avant et après traitement. La masse ajoutée ou perdue était ensuite exprimée en volume compte tenu la densité, l'épaisseur étant déterminée en divisant le volume obtenu par la surface. Cette même méthode a été utilisée pour quantifier la perte de masse d'aluminium durant la gravure chimique.

Lorsque les revêtements possédaient une épaisseur supérieure à 1  $\mu\text{m}$ , l'appareil PosiTector 6000 a été utilisé. Ce dernier mesure l'épaisseur du revêtement par à l'aide d'ultrasons se réfléchissant sur la surface métallique. La précision de l'appareil est de 0.1  $\mu\text{m}$ . L'épaisseur moyenne est calculée sur 5 valeurs prise aléatoirement sur le substrat.

### 3.5. Propriétés anticorrosion

Les propriétés anticorrosion des échantillons ont été déterminées par deux méthodes. La première méthode est l'essai mesurant la résistance à la polarisation en DC. La deuxième méthode est celle de la spectroscopie d'impédance électrochimique en AC(eis). Les deux essais ont été effectués dans la même cellule électrochimique alimentée par une source de tension Voltalab. La cellule électrochimique est montrée à la Figure 20.



**Figure 20 : Cellule électrochimique à 3 électrodes utilisée dans les essais de corrosion.**

Dans ces essais, seulement 1  $\text{cm}^2$  d'un échantillon, montré Figure 20A, est exposé à une solution aqueuse contenant 3.5 %m. de NaCl, représentatif de la salinité de l'eau de mer. La cellule comprend également un grillage de platine comme contre électrode, Figure 20B, ainsi qu'une électrode de référence de calomel Ag/AgCl, Figure 20 C.

### 3.5.1. Essai de polarisation (Tafel)

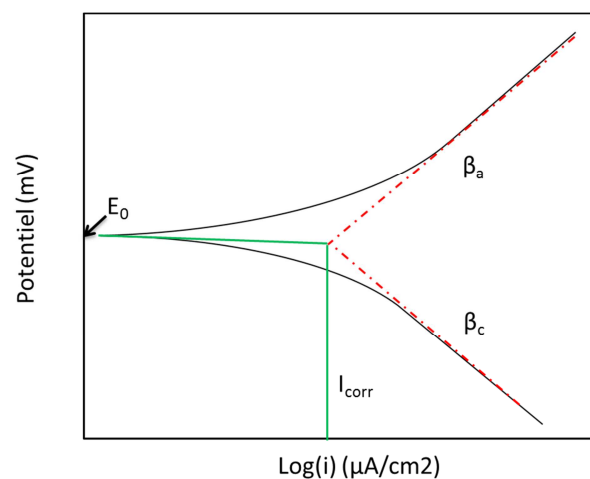
Cet essai utilise la polarisation électrochimique pour déterminer le courant de corrosion ( $I_{corr}$ ) ainsi que la résistance à la polarisation ( $R_p$ ). Ces deux paramètres permettent d'évaluer le niveau de performance d'un revêtement quant à la protection anticorrosion d'une surface métallique.

#### *Évaluation des échantillons*

Avant de procéder à l'essai de polarisation, l'échantillon est mis sous tension durant 60 minutes suivant la procédure de potentiel ouvert (OCP), ce qui permet d'en stabiliser la surface. Lors de la polarisation, l'échantillon est balayé à un potentiel croissant allant de -900 mV jusqu'à +500 mV. Le logiciel de contrôle enregistre l'intensité de courant pour chaque potentiel appliqué. Le balayage dure environ 30 minutes. Chaque échantillon est analysé trois fois, en exposant à chaque fois une nouvelle surface.

#### *Analyse des données*

L'essai de polarisation permet de déterminer les réactions anodique et cathodique intervenant durant le balayage de l'échantillon étudié. Le potentiel d'équilibre varie d'un substrat à l'autre. La Figure 21 présente une courbe de polarisation théorique, où le potentiel appliqué est représenté en fonction du Log du courant mesuré.



**Figure 21 : Courbe de polarisation théorique avec les droites de Tafel.**

Au début du balayage soit au potentiel le plus négatif, la surface est la plus réactive. Au potentiel  $E_0$ , où le courant est le plus faible, la surface est la moins réactive. Le courant de corrosion  $I_{corr}$  est représentatif de l'efficacité d'un traitement et d'un revêtement de surface à réduire la corrosion. Plus le courant est élevé, moins le traitement de surface est efficace. À l'inverse, plus le courant est faible, plus le traitement de surface est résistant à la corrosion. Le graphique laisse voir deux segments de courbes provenant du point  $E_0$  où le courant de corrosion est le plus faible. Sur les deux segments, on trace des droites tangentes ( $\beta_a$  et  $\beta_c$ ) se croisant au potentiel  $E_0$ . Les pentes des deux tangentes définissent les pentes de Tafel, avec lesquelles il est possible de quantifier deux paramètres importants, le potentiel à l'équilibre  $E_0$  et le courant de corrosion  $I_{corr}$ .

Avec les paramètres mesurés sur la courbe de polarisation, il est possible de calculer la résistance à la polarisation  $R_p$ , en  $\Omega$ , en utilisant l'équation de Stern-Geary [80] :

#### Équation 7

$$R_p = \frac{\beta_a |\beta_c|}{2.303(\beta_a + |\beta_c|) I_{corr}}$$

La valeur de résistance à la polarisation permet de déterminer l'efficacité des revêtements à réduire la corrosion en milieu agressif. Plus la valeur de la résistance  $R_p$  est élevée, plus le recouvrement ou le traitement de surface est efficace.

#### 3.5.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (eis)

La spectroscopie eis permet de déterminer l'efficacité d'un revêtement ou un traitement de surface à diminuer la corrosion. L'analyse eis, consiste à appliquer à un échantillon représentatif de la surface traitée une faible tension en AC, par exemple de 10mv, dont on fait varier la fréquence de façon décroissante, de 100 kHz à 10 mHz. Dans cette mesure, on considère que l'interface électrode/électrolyte, dans notre cas l'échantillon d'acier avec ou sans traitement lorsqu'immérgé dans le bain d'électrolyse, se comporte en régime dynamique comme un condensateur. Un tel comportement est analogue à celui d'un circuit électrique comportant un condensateur monté en parallèle avec la résistance ohmique de la

solution conductrice. L'impédance en ohm de ce circuit  $Z$  ( $2\pi f$ ), qui varie en fonction de la fréquence de la tension alternative appliquée peut se calcule facilement à l'aide des équations classiques [81]. Le balayage en fréquence permet de caractériser le circuit électrique équivalent des échantillons d'acier avec et sans revêtement, qui peut être représenté par exemple comme un réseau de résistances en série et de capacitances en parallèle.

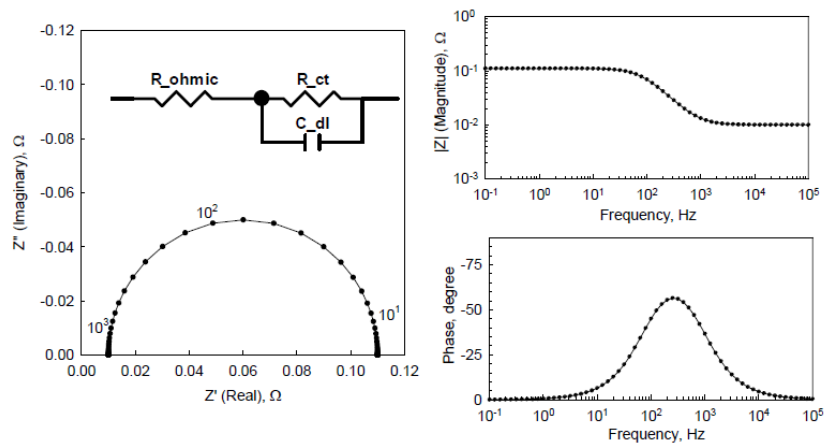
Pour cette analyse, l'échantillon est immergé dans le même bain d'électrolyse que celui utilisé pour l'essai de polarisation électrochimique décrit à la section précédente. De même, les intensités de courant et les fréquences du voltage appliqué sont enregistrées en temps réel par le même logiciel. La spectroscopie eis permet entre autres d'obtenir les diagrammes de Nyquist et de Bode à partir desquels il est possible définir le circuit résistif équivalent du revêtement dans la solution.

### ***Procédure***

Avant de procéder à l'essai eis, l'échantillon est mis sous tension durant 24 h suivant la procédure de potentiel ouvert (OCP), ce qui permet d'en stabiliser la surface. . Toutes les 3 h, on procède un essai eis. Pour des fins de comparaison, les résultats présentés sont ceux des essais effectués après 24 h de l'immersion à courant zéro.

### ***Analyse des données***

Les données de courant, de voltage, et des fréquences enregistrées lors de l'essai sont traitées par le logiciel Zman (Zive 2.3). Ce logiciel permet d'identifier le circuit électrique équivalent, au terme duquel il sélectionne le circuit montrant le plus d'affinités avec les diagrammes de Nyquist et Bode. Les données obtenues pour chacun des revêtements sont représentées sur la Figure 22.



**Figure 22 : Diagrammes de Nyquist (droite) et diagrammes de Bode obtenus après les essais eis [81].**

Le premier graphique du haut à droite appelé diagramme de Nyquist présente la réactance  $Z''$  ( $2\pi f$ ) ohm mesurée en fonction de la résistance ohmique pure  $Z'$ . Les second et troisième graphiques du bas à droite correspondent aux diagrammes de Bode, celui du haut à gauche montrant l'angle du déphasage mesuré lors du balayage en fréquence entre 0.001 et  $10^6$  Hz, et celui du bas à droite montre les variations de l'impédance ohmique  $Z$  ( $2\pi f$ ) lors de ce même balayage.

L'efficacité d'un revêtement à résister à la corrosion peut être déterminée par le diagramme de Nyquist, lequel est représenté par un demi-cercle. Plus le diamètre de ce demi-cercle est élevé, plus sa résistance à la corrosion sera élevée.

Les circuits sélectionnés varient selon le revêtement déposé. Par exemple, une surface sans revêtement correspond à un circuit  $R_s$ - $R_1$ - $Q_1$ , où  $R_s$  représente respectivement la résistance ohmique,  $R_1$  la résistance à l'interface du substrat et monté en parallèle,  $Q_1$  la capacitance à l'interface du substrat. Une surface avec revêtement correspond à un circuit  $R_s$ - $R_1$ - $Q_1$ - $R_2$ - $Q_2$ , respectivement  $R_s$  est la résistance ohmique,  $R_1$  la résistance à l'interface du substrat et  $Q_1$  capacitance,  $R_2$  résistance du revêtement et  $Q_2$  capacitance du revêtement. Les modélisations de chaque échantillon avec ou sans revêtement ont été effectuées au moins trois fois pour s'assurer de la répétabilité des



résultats. Les résultats présentés seront les ajustements de ces courbes par rapport au circuit équivalent et permettront de classer selon la valeur de leur résistance.

### **3.6. Caractère glaciophobe**

Deux essais différents, l'essai d'adhérence et celui d'accumulation ont été effectués pour déterminer le caractère glaciophobe des revêtements développés, c'est-à-dire leur niveau d'efficacité à réduire l'adhérence à la glace et la quantité de glace accumulée. Des deux essais, c'est l'essai mesurant l'adhérence qui est le plus important.

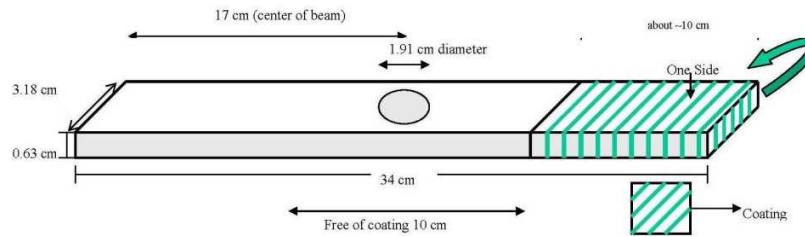
Cette section décrit les méthodes d'accrétion utilisées ainsi que les paramètres mesurés avec leur signification.

#### **3.6.1. Essai d'adhérence à la glace**

L'appareil utilisé pour la mesure de l'adhérence (CAT : *Centrifuge Adhesion Tester*) est une centrifugeuse spécialement adaptée. L'adhérence est mesurée avec un coupon de glace atmosphérique d'environ 1000 mm<sup>2</sup> et 6 mm d'épaisseur accrétés en chambre froide à -10 °C sur l'extrémité d'une lame métallique recouverte ou non d'un revêtement candidat. L'échantillon de glace est obtenu en givrant l'extrémité en chambre froide. Ce qui suit décrit la procédure de givrage et la méthode de mesure de l'adhérence par force centrifuge.

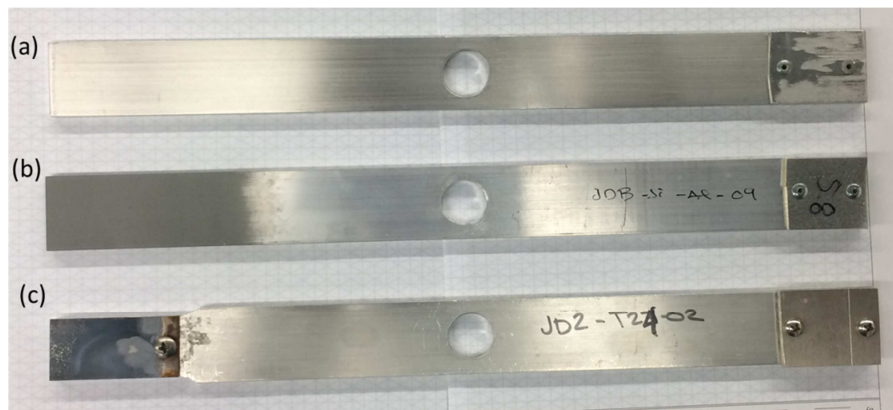
#### ***Substrats utilisés***

La Figure 23 est un dessin de la lame qui a été utilisée pour la mesure de l'adhérence en centrifuge dans la procédure standard. Cette dernière est normalement d'aluminium, longue de 34 cm, large de 3.18 cm et épaisse de 0.63 cm.



**Figure 23 : Dessin de la lame utilisée pour mesurer l'adhérence de la glace.**

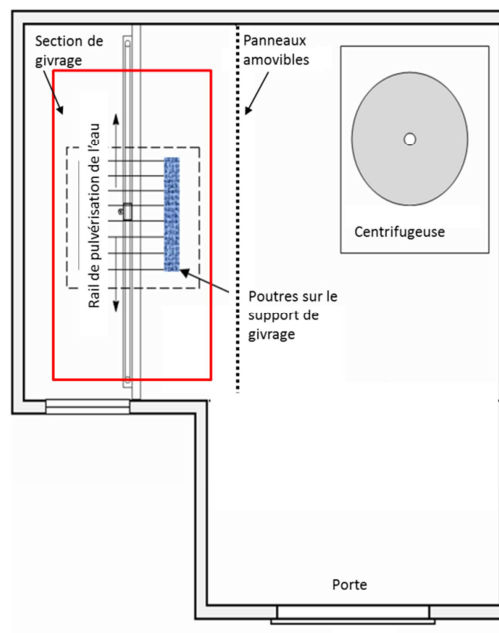
La lame est enduite du revêtement candidat en une extrémité sur une longueur d'environ 10 cm et c'est à cet endroit que la glace est accrétée. La perforation au centre permet de fixer la lame à la centrifugeuse. On peut voir à la Figure 24 les lames d'aluminium dans trois conditions : (a) montre une lame d'aluminium sans revêtement utilisée comme référence, (b) lame d'aluminium laquelle un revêtement candidat est appliqué directement et (c) montre une lame d'aluminium permettant l'encastrement, à une extrémité d'un coupon d'acier enduit d'un revêtement candidat. Pour assurer le bon fonctionnement de l'appareil, toutes les lames sont équilibrées avec une masse équivalente à celle de la glace accrétée placée à l'autre extrémité.



**Figure 24 : Lames centrifugées. (a) référence en aluminium, (b) aluminium recouvert d'un revêtement et (c) aluminium avec un coupon d'acier encastré.**

### ***Procédure de givrage***

Pour les besoins de l'essai en centrifugeuse, on procède au givrage de neuf lames en aluminium, dont trois portant à une extrémité le revêtement à évaluer et les six autres servant de référence. Avant l'essai de givrage, on mesure le poids et les dimensions de chaque lame. Ces poutres disposées sur un support adapté sont ensuite déposées dans l'aire de givrage dans la chambre froide 4M du LIMA maintenu à  $-8.0 \pm 0.5$  °C. Un thermocouple est collé à une des poutrelles d'aluminium pour s'assurer de la stabilité de la température. Une vue en plan de la chambre est présentée à la Figure 25.



**Figure 25 : Vue en plan de la chambre climatique où les lames sont givrées.**

Le temps d'attente, une fois les échantillons placés dans la chambre, est d'environ 2 h de façon à s'assurer qu'ils sont à la même température. Des panneaux amovibles isolent la centrifugeuse de la section de givrage. La bruine verglaçante artificielle est produite par un gicleur pulvérisant des gouttelettes d'eau préalablement refroidies à 4.0 °C, de diamètre médian de  $320 \pm 25$  µm. Le gicleur est fixé au-dessus de l'aire de givrage de façon à pouvoir

être déplacé sur un rail, en mouvement de va-et-vient pour en assurer une répartition uniforme.

Les neuf lames montées sur leur support, tel que présentées à la Figure 26, sont givrées simultanément à une extrémité pendant environ 35 minutes. La masse de glace de 5.5 g avec une épaisseur d'environ 6 mm.



**Figure 26 : Support spécialement conçu pour le givrage simultané des extrémités des lames.**

On peut se faire une idée à la Figure 27 de la forme de la glace telle qu'obtenue après le givrage.



**Figure 27 : Dépôt typique de givre sur une lame d'aluminium.**

Au terme du givrage, les lames sont conservées dans la chambre froide maintenue à -10 °C pendant 60 minutes, après quoi elles sont photographiées, pesées et mesurées avant d'être montées sur le pivot de la centrifugeuse.

### ***Mesure de l'adhérence de la glace par force centrifuge***

Pour la mesure de l'adhérence, on utilise une centrifugeuse (Figure 28) au centre de laquelle les lames givrées sont montées une à la fois, pour être ensuite mises en rotation à une accélération constante de 300 rpm/s<sup>2</sup>.



**Figure 28 : Centrifugeuse mesurant l'adhérence.**

Sous l'effet de la force centrifuge, le coupon de glace va se détacher lorsque la contrainte de cisaillement exercée à l'interface glace /substrat atteint celle de l'adhérence. Le choc après décollement à la paroi de la cuvette est capté par des accéléromètres, ces derniers relayant leurs signaux en temps réel à un ordinateur. La vitesse de rotation au moment du décollement déterminé à partir de ces signaux, permet de calculer la force puis la

contrainte en cisaillement au détachement  $\tau_{ice}$  est calculée à partir de la vitesse de décollement, la masse de givre, la longueur de la lame et la surface de givre, tel que présenté à l'Équation 8.

#### Équation 8

$$\tau_{ice} = \frac{mr\omega^2}{A}$$

Où :

$\tau_{ice}$  : Contrainte d'adhérence en (MPa)

$m$  : masse de la glace (kg)

$r$  : Position du centre du coupon par rapport à l'axe de rotation (m)

$\omega$  : vitesse de rotation en rad/s (Vitesse en RPM \*  $2\pi/60$  sec)

$A$  : aire de la surface glacée ( $\text{mm}^2$ )

Les adhérences mesurées servent à calculer un facteur de réduction de l'adhérence (ARF); ce dernier étant la contrainte moyenne en cisaillement de la glace obtenue avec les six lames d'aluminium de référence divisée par la contrainte moyenne mesurée avec les trois lames recouvertes, en accord avec l'Équation 9 ci-après.

#### Équation 9

$$ARF = \frac{\tau_{ice \text{ moyen sur aluminium}}}{\tau_{ice \text{ moyen sur revêtement}}}$$

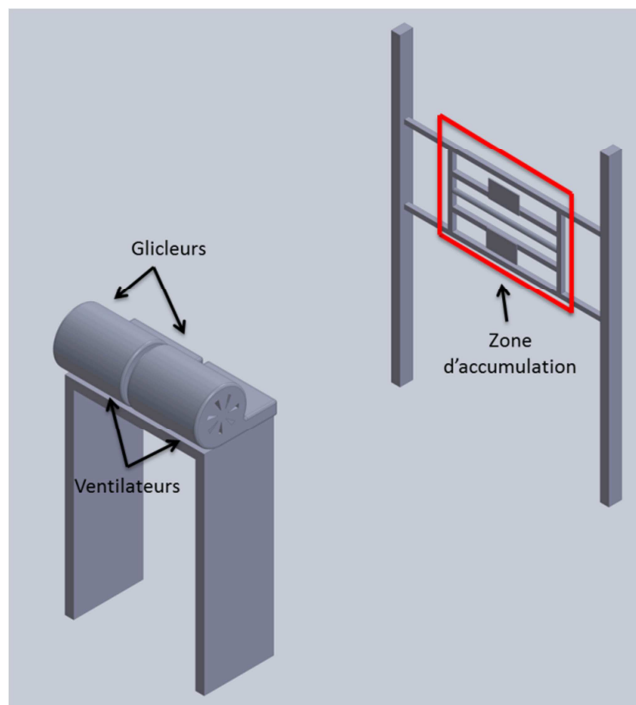
Un ARF de 1 n'indique aucune diminution de l'adhérence. Un ARF <1 indique que la glace adhère plus au revêtement qu'à l'aluminium. Un ARF >1 indique que la glace adhère moins au revêtement qu'à l'aluminium.

### 3.6.2. Accumulation de givre sous conditions d'embruns marins

L'accrétion de la glace a été produite sous conditions d'embruns marins givrants à -20 °C. L'essai a été spécifiquement développé pour simuler le givrage en conditions d'embruns marins. Cette sous-section présente la procédure élaborée pour le givrage ainsi que les paramètres mesurés.

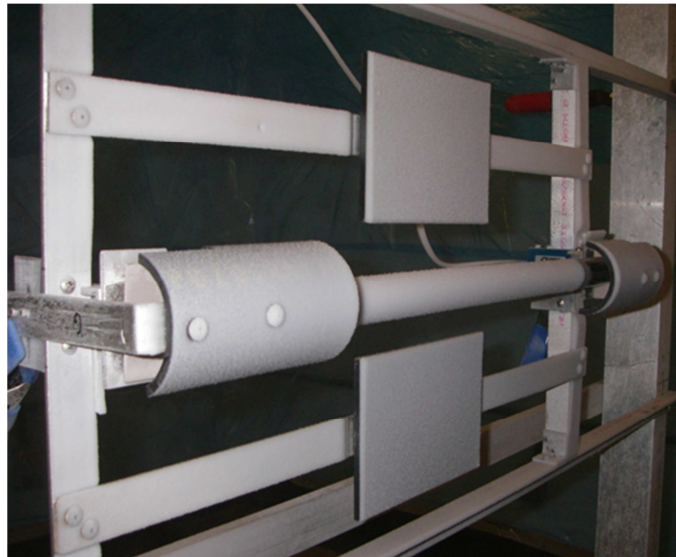
#### *Procédure de givrage*

Les essais d'accumulation ont été effectués dans la chambre climatique «chambre à neige» du LIMA. La Figure 29 montre le montage simulant les embruns marins, ces derniers étant obtenus en générant les embruns marins constitués de fines gouttelettes 70 µm pulvérisées au moyen de deux gicleurs de type pneumatique. Deux ventilateurs situés un peu au-dessous des gicleurs entraînent les gouttelettes à une vitesse de 6 m/s, en direction des collecteurs placés dans la zone d'accumulation. La teneur en eau liquide est de 0.59 g/m<sup>3</sup>.



**Figure 29 : Générateurs d'embruns marins.**

La Figure 30 montre la zone d'accumulation où ont été placée trois collecteurs maintenus fixes, un cylindre d'acier, de 2.5 cm de diamètre et de 50 cm de long, lequel peut être recouvert d'un revêtement candidat, et deux plaques témoins d'acier de 17 500 mm<sup>2</sup> sans revêtement. Deux cellules de charge fixées de chaque côté du porte-cylindre permettent d'enregistrer en temps réel l'augmentation de la masse de glace déposée sur le cylindre. Le temps d'accumulation dans les essais d'accumulation a été fixé à 15 minutes. Les deux plaques témoins ont pour fonction de s'assurer de la répétabilité et la stabilité de l'englacement entre les essais



**Figure 30 : Zone d'accumulation sous embruns marins où sont placés les collecteurs fixes: un cylindre et deux plaques d'acier.**

### ***Paramètres évalués***

Au terme de l'essai d'accumulation, le cylindre englacé avec ou sans revêtement est d'abord photographié avant d'être pesé. La pesée des plaques englacées permet de valider l'essai. La masse de glace accrétée sur le cylindre recouvert du revêtement candidat est ensuite comparée aux masses de glace accrétées sur les cylindres non recouverts. Ceci permet de calculer le pourcentage de réduction de l'accumulation de la glace. Chaque cylindre recouvert du produit candidat est glacé trois fois, la valeur moyenne étant présentée comme résultat. Le test statistique utilisé pour valider la probabilité du pourcentage de



réduction observé est la loi normale. Lorsque la probabilité  $p$  est inférieure à 0.05, alors la masse de glace accumulée peut être considérée comme étant différente de la répartition de la moyenne.

## **CHAPITRE 4 : REVÊTEMENT A : FILM NANO-MICROSTRUCTURÉ DE SILICONE SUR L'ACIER GALVANISÉ**

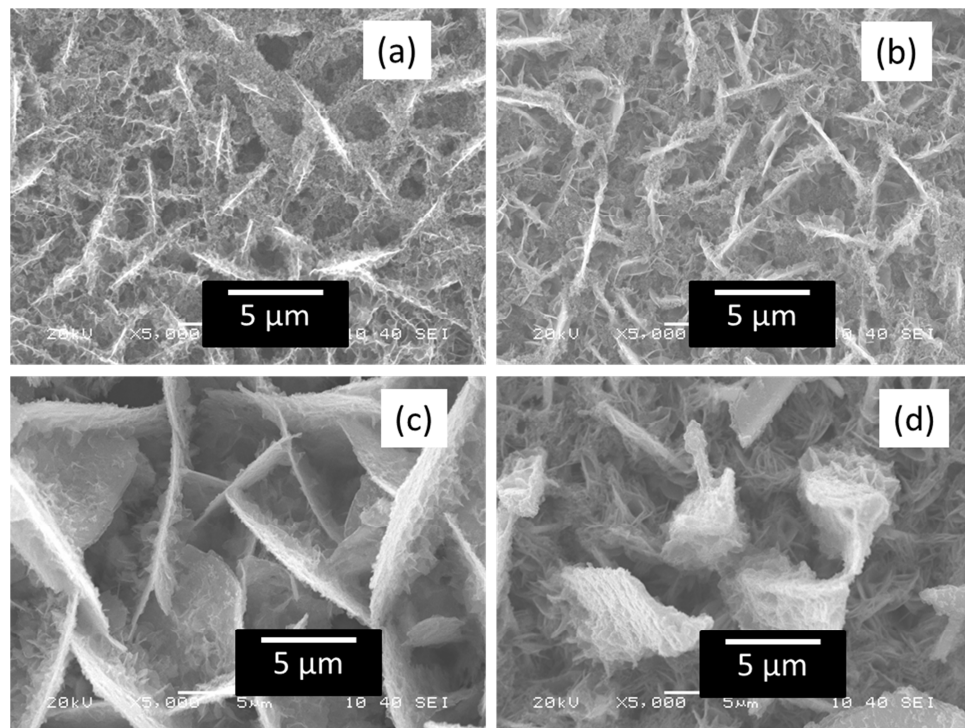
Ce chapitre décrit le travail effectué pour la conception et l'optimisation d'un revêtement superhydrophobe applicable sur l'acier sur lequel des microrugosités ont été créées par électrodéposition d'une couche zinc de 400 nm. Ce revêtement est obtenu par la polymérisation de monomères de silicone, formant un film de 100 nm d'épaisseur créant ainsi des nanorugosités.

L'utilisation du zinc métallique, dont le potentiel électrochimique est plus faible que celui de l'acier, est monnaie courante dans l'industrie pour la protection anticorrosion. Le chapitre décrit le cheminement de développement allant de l'optimisation du revêtement eu égard à la durée de l'électrodéposition du zinc à la détermination de la concentration optimale du film de silicone hydrophobe nanostructuré. Il présente également les résultats pour l'analyse chimique des revêtements et finalement une étude comparative des propriétés anticorrosion et glaciophobe du revêtement optimisé.

### **4.1. Optimisation du temps d'électrodéposition du zinc.**

La première étape a été de déterminer le temps optimal de l'électrodéposition du zinc sur un échantillon d'acier, cette dernière étant effectuée dans une solution aqueuse de  $\text{ZnCl}_2$  et de  $(\text{ZnNO}_3)_2$ . Dans les essais présentés dans ce chapitre, le voltage appliqué à l'échantillon d'acier a été fixé à -1400 mv, le courant mesuré dans ces conditions étant maintenu 8 mA.

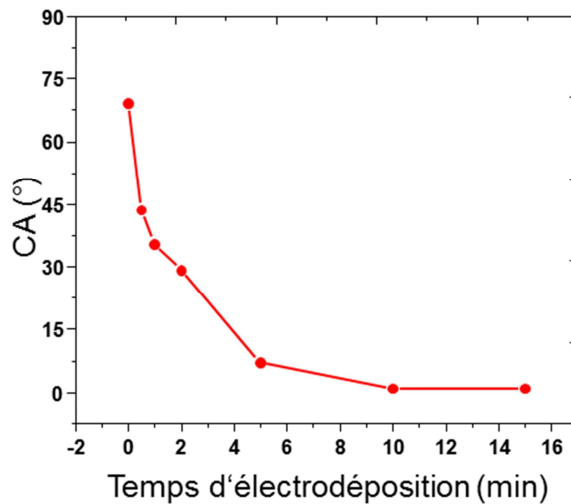
Pour l'optimisation, on a fait varier le temps d'électrolyse de 2 à 15 minutes. L'effet de la durée de l'électrolyse sur la morphologie de la couche de zinc a été étudié à l'aide d'un microscope électronique à balayage. La Figure 31 montre les microphotographies des couches de zinc déposées sur les échantillons d'acier aux quatre temps d'électrolyse utilisés: 2 (a), 5 (b), 10 (c) et (d) 15 minutes.



**Figure 31 : Microstructure à 5000X de grossissement de la couche de à quatre temps d'électrodéposition (a) 2 minutes (b) 5 minutes (c) 10 minutes (d) 15 minutes.**

Ces images illustrent les microrugosités créées lors de la déposition du zinc. Il est clair, par ces images, que la morphologie du zinc change en fonction du temps d'électrodéposition, les parties plus foncées montrant des pores alors que les blanches montrent les réseaux d'aiguilles de zinc formées lors de l'électrolyse. Les Figure 31 (a) (b) (c) et (d) montrent qu'à mesure que le temps augmente, que les parties poreuses restent constant alors que la grosseur des aiguilles formées devient plus importante. Les épaisseurs croissent de 74 à 555 nm pour les temps d'électrolyse de 2 à 15 min. d'électrolyse respectivement. Berger et al., 2009 [82] et Baik et al., 2001 [83] ont obtenu des dépôts de zinc présentant des structures semblables lors de la déposition du zinc par électrolyse sur l'acier dans sensiblement les mêmes conditions. Ils ont obtenu des structures semblables en forme d'aiguilles représentatives des excroissances dendritiques du zinc déposé tel qu'observé dans les images SEM

Ces changements dans les microrugosités de la structure de la couche de zinc tels qu'observés au microscope ont un effet sur la mouillabilité, cet effet pouvant être caractérisé par l'angle de contact. La Figure 32 présente les angles de contact tels que mesurés pour différents temps d'électrolyse.

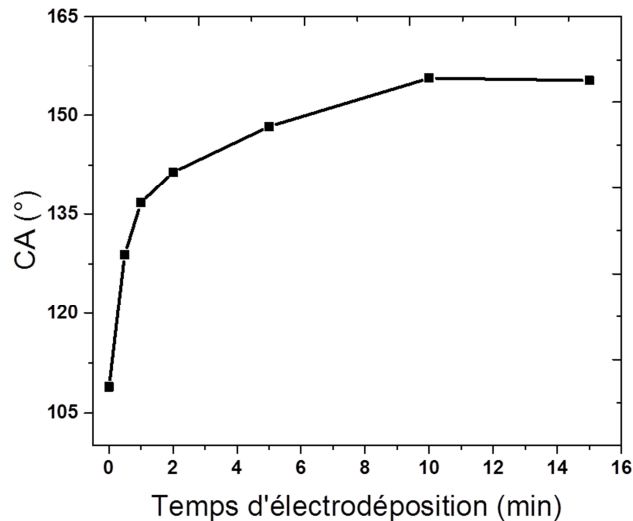


**Figure 32 : Angle de contact de l'eau sur les microstructures de Zn**

L'angle de contact tel que mesuré sur l'acier chimiquement nettoyé et poli est de  $69 \pm 2^\circ$ . Toutefois sa valeur mesurée sur la couche de zinc déposé diminue à mesure que le temps d'électrodéposition augmente, cette dernière atteignant  $44 \pm 1^\circ$  et  $7 \pm 1^\circ$  après une et cinq minutes d'électrolyse. Après 10 et 15 minutes, l'angle de contact ne vaut plus que  $2 \pm 1^\circ$  et  $3 \pm 1^\circ$  respectivement. Cette diminution de l'angle de contact peut être expliquée par le modèle de Wenzel [15]. En effet d'après ce modèle plus une surface est rugueuse, plus l'angle de contact diminue. Évidemment, en augmentant le temps de déposition la rugosité de surface augmente comme le montrent les microphotographies SEM de la Figure 31. Ainsi, sur la base du modèle de Wenzel, plus le facteur de microrugosité superficiel d'un échantillon sera élevé, plus il devrait avoir une faible valeur d'angle de contact.

La deuxième étape est de recouvrir les microrugosités de la couche de zinc avec un film nanostructuré de silicone avec des groupements hydrophobes. La concentration de

silicone sélectionnée au départ a été de 5 % m, la Figure 33 en présente les angles de contact.



**Figure 33 : Angle de contact sur la microstructure de Zn enduite de silicone.**

Les échantillons zingués recouverts du film de silicone de 100 nm ont un comportement inverse à celui observé avec les échantillons non recouverts. En effet, avec ces échantillons, plus le temps d'électrodéposition augmente, plus les valeurs de l'angle de contact croissent, ces derniers passant de  $109 \pm 8^\circ$  pour les échantillons non électrolysés pour atteindre  $155 \pm 1^\circ$  pour ceux électrolysés pendant 10 minutes. Après ce temps elles restent sensiblement inchangées. Suivant cette courbe, un temps minimal de 10 minutes d'électrolyse permet d'obtenir la microstructure nécessaire pour avoir un angle de contact maximal à  $155^\circ$ .

Comme le film de silicone est transparent, en comparant les microstructures obtenues sur les revêtements hydrophiles et superhydrophobes, aucun changement n'est perceptible, montrant des images identiques à celles présentées à la Figure 31. L'angle de contact peut être mesuré de deux façons estimées mathématiquement d'une autre à partir d'un logiciel de traitement des images, il est possible de calculer la fraction de solide et d'air

en contact avec l'eau, ce qui permet à l'aide de l'équation XX du modèle de Cassie-Baxter [16], de caractériser la mouillabilité d'un solide. Selon les estimations, les fractions de solide calculées pour les microphotographies de la Figure 31 (a), (b), (c) et (d) sont de 0.30, 0.24, 0.18 et 0.19 respectivement. Même si la variation est relativement faible les fractions indiquent bien que les parties où il y a des aiguilles tendent à diminuer à mesure qu'elles grossissent. On peut en constater la validation dans les données du Tableau 5 où les angles de contact mesurés pour les échantillons zingués enduits de silicone sont comparés aux valeurs calculées dans le modèle de Cassie-Baxter.

**Tableau 5 : Comparaison de l'angle de contact (CA) mesuré à la valeur calculée selon le modèle de Cassie-Baxter.**

<b>Temps</b>	<b>CA mesuré</b>	<b>F<sub>1</sub> Solide Blanc</b>	<b>CA calculé</b>	<b>% Erreur</b>
<b>2</b>	141.4	0.30	142.9	-1.1 %
<b>5</b>	148.3	0.24	146.9	0.9 %
<b>10</b>	155.6	0.18	151.5	2.7 %
<b>15</b>	155.3	0.19	150.7	3.0 %

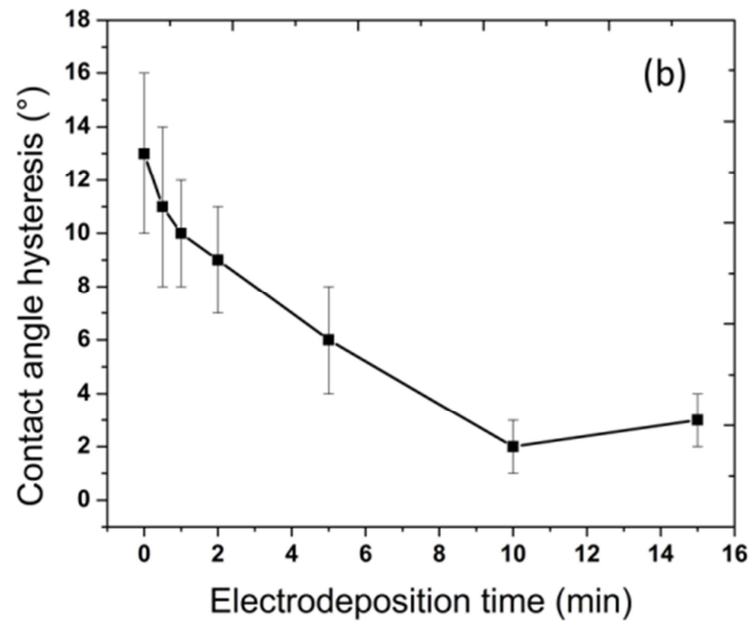
Encore une fois les données calculées montrent que l'angle de contact sur le film de silicone enduisant la structure de zinc de 10 minutes d'électrolyse atteint une valeur maximale de 151.5° comparativement à la valeur mesurée de 155 ± 1°. Le pourcentage d'erreur est de seulement 2.7 %, ce qui signifie que la fraction de solide telle que calculée par l'image SEM est très précise. Cette précision est maintenue pour les quatre échantillons, le pourcentage d'erreur y étant de moins de 3 %. Il est clair d'après ce tableau que la couche de zinc microstructuré recouverte de silicone hydrophobe nanostructuré respecte parfaitement le modèle de Cassie Baxter.

Dans une publication de Brassard et al. [31], un modèle a été développé à partir de nanoparticules hydrophobes de silice fluorée au lieu du zinc. Les auteurs ont montré que le système élaboré respectait aussi le modèle de Cassie-Baxter, la valeur des hauteurs des rugosités  $R_{rms}$  du substrat recouvert de silice fluorée augmentant d'une part proportionnellement avec la grosseur des particules et d'autre part avec la quantité d'air qui y est adsorbée à l'interface. Dans le cas des particules de silice, la rugosité avait été mesurée à l'aide d'un profilomètre optique sans contact. Dans notre cas, comme le substrat zingué est très opaque, l'appareil ne permet pas la réflexion de suffisamment de lumière et d'en mesurer les valeurs de  $R_{rms}$ . Néanmoins les images SEM présentées à la Figure 31 montrent clairement que les structures favorisent l'emprisonnement d'air augmentent.

L'utilisation de film de silicone pour recouvrir les microrugosités superficielles de zinc a été initialement effectuée par Berger et al [82], ces derniers ayant utilisé l'enduction centrifuge pour le recouvrir. La couche déposée de silicone alors obtenue était relativement épaisse, sans aucune superhydrophobicité, la valeur de  $108^\circ$  mesurée pour l'angle de contact démontrant clairement que les hauteurs des microrugosités superficielles étaient complètement recouvertes. Contrairement à Berger, la couche de silicone appliquée sur nos échantillons préparés dans la thèse, de l'ordre de 100 nm d'épaisseur, est ultramince, ce qui est en dessous des microrugosités développées nécessaires pour l'obtention de la superhydrophobicité

Les chercheurs Zhao et al. [84] et Safaee et al. [85] ont utilisé comme produits de recouvrement hydrophobes des molécules d'acides organiques pour passiver les couches microstructurées d'argent électrodéposé sur deux substrats différents l'alliage oxydé d'indium-étain (ITO) et de cuivre respectivement. Ils ont pu obtenir avec ces produits des angles de contact maximaux en optimisant le temps de l'électrodéposition, de la même façon que celle utilisée dans notre travail avec l'acier recouvert de zinc.

Finalement leur superhydrophobicité superficielle s'est confirmée davantage avec les valeurs mesurées pour l'hystérésis de l'angle de contact (CAH) de nos échantillons, tel que montré à la Figure 34.



**Figure 34 : Hystérésis de l'angle de contacts en fonction du temps d'électrodéposition.**

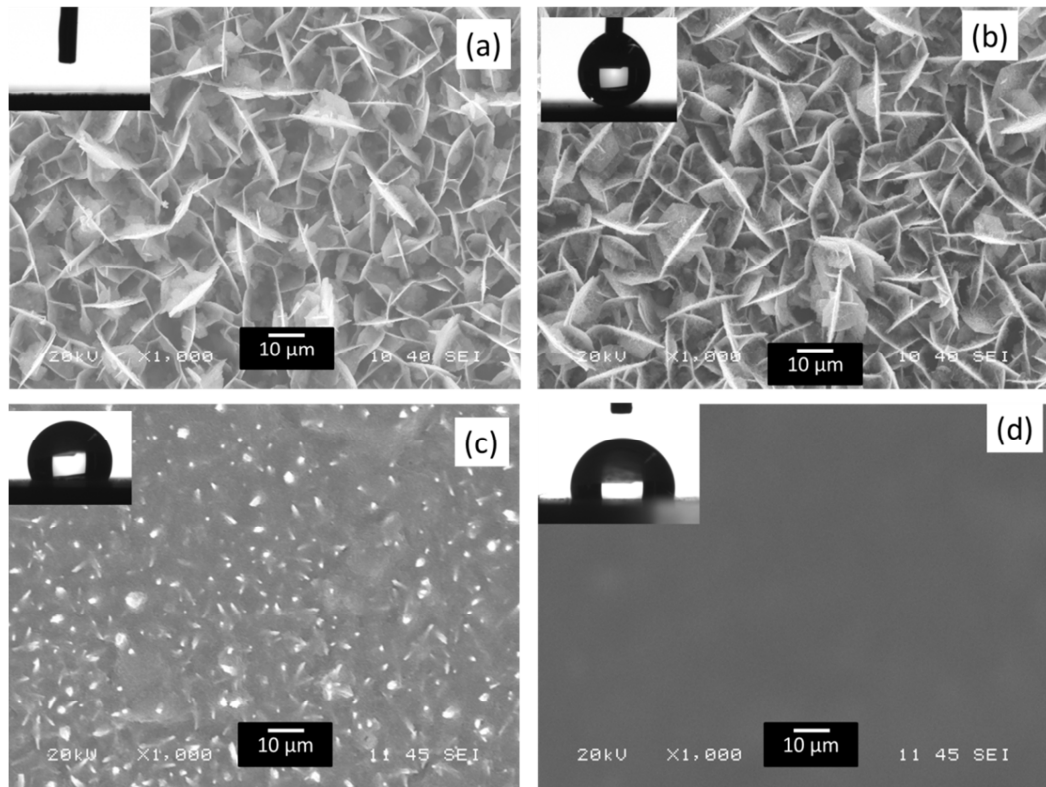
En effet le CAH de l'échantillon d'acier tel que nettoyé, recouvert de films hydrophobe nanostructuré de silicone a une valeur de  $13 \pm 3^\circ$  confirmant son hydrophobicité. Lorsqu'un film de silicone nanostructuré sur une couche de zinc dont l'épaisseur augmente avec le temps d'électrodéposition, on en diminue le CAH jusqu'à un minimum de  $2 \pm 1^\circ$ , valeur atteinte à un temps d'électrolyse de 10 minutes, la valeur confirmant la superhydrophobicité.

## 4.2. Variation de l'épaisseur du film de silicone

En faisant varier la concentration des particules de silicone dans la solution mère qui est pulvérisée, on fait varier l'épaisseur film. La Figure 35 montre les images à 1000X de



grossissement de différents échantillons d'acier zingués couverts de ces variantes telles qu'observées par microscopie.

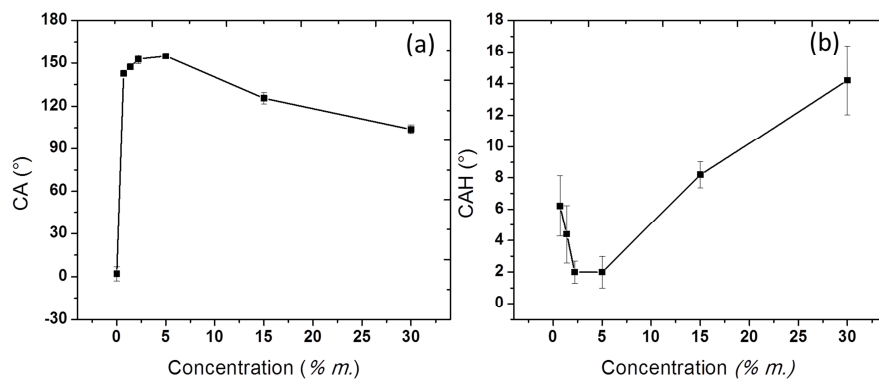


**Figure 35 : Microphotographies à 1000X de grossissement montrant les microrugosités superficielles l'acier galvanisé recouvert de films de silicone à différentes concentration (a) 0 %m, (b) 5 %m, (c) 15 %m et (d) 30 %m**

L'image à la Figure 35 (a) montre la microstructure de l'échantillon d'acier galvanisé auquel on n'a pas appliqué de film de silicone. Celle-ci est semblable à celle montrée à la Figure 31 (c), mais à cinq fois moins de grossissement. L'angle de contact mesuré de moins de  $2^\circ$  correspond à un état hydrophile . La Figure 35 (b) est celle d'un même échantillon rendue superhydrophobe par recouvrement d'un film de silicone nanostructuré 100 nm de la solution de 5 %m.. On peut constater que même si les microrugosités superficielles restent semblables, le film de 100 nm transparent en a rendu la surface superhydrophobe. L'angle de contact de passant de 2 à  $155^\circ$ .

La Figure 35 (c) présente une micrographie d'acier galvanisé, enduite d'un film de silicone nanostructuré de 11 000 nm correspondants à 15 %*m* de silicone dans la solution mère. À cette épaisseur du film qui recouvre partiellement les microrugosités de la couche de zinc, ce qui fait diminuer l'angle de contact de 154° à 125°. Les microrugosités changent considérablement, l'effet de la superhydrophobicité n'étant plus présent. Finalement, à une épaisseur de 23 000 nm, correspondant à la concentration 30 %*m* de silicone, visible à l'image de la Figure 35 (d), on peut constater que la microstructure est complètement recouverte du silicone, présentant alors une surface parfaitement lisse. Cette observation est confirmée par l'angle de contact d'environ 108° soit la même valeur que celle mesurée sur l'acier tel que nettoyé recouvert d'un film de 100 nm de silicone à 5%. Les images obtenues par SEM montrent clairement que l'augmentation l'épaisseur de silicone se trouve à détruire complètement l'effet lié à la microrugosités.

L'effet de l'épaisseur du film de silicone sur la mouillabilité est illustré à la Figure 36 présentant les valeurs de l'angle de contact (CA) et de son hystérésis en fonction.



**Figure 36 : (a) angles de contact et (b) son hystérésis du film de silicone déposé sur l'acier zingué en fonction de la concentration**

Initialement, à une concentration de 0 %*m*, sans silicone, la surface est hydrophile ayant un angle de contact de 2°. En augmentant la quantité des particules de silicone, donc de l'épaisseur du film, l'angle de contact augmente rapidement pour atteindre à une concentration de 5 %*m*, soit 100 nm d'épaisseur, sa valeur optimale de 155°. Tel qu'observé

lors de l'examen microscopique, la surface devient de plus en plus lisse à mesure qu'augmente la quantité déposée de silicone. De la même façon, à mesure que les microrugosités sont recouvertes, l'angle de contact de la couche appliquée diminue pour atteindre finalement à la concentration de 30 %m (épaisseur de 23 000 nm) la valeur de 108°.

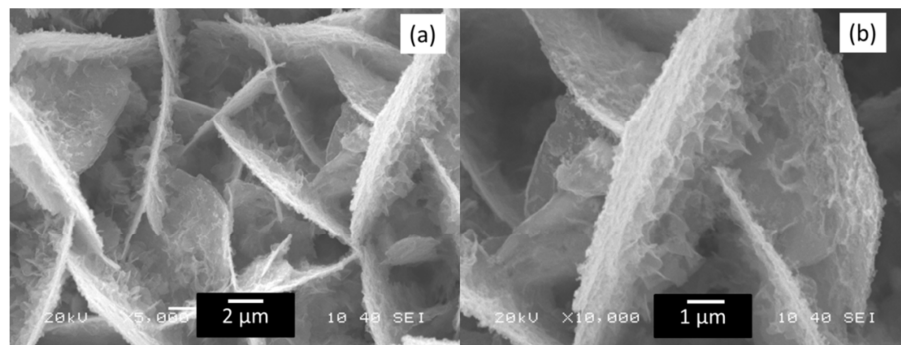
En utilisant le modèle de Cassie-Baxter pour représenter les états de surfaces observés, il est possible de montrer que la fraction d'air en contact avec l'eau augmente jusqu'à ce que la valeur maximale de l'angle de contact, correspondant à la superhydrophobicité, soit atteinte. Une fois cet optimum dépassé, la fraction d'air va diminuer faisant ainsi diminuer l'angle de contact.

Pour sa part l'hystérésis de l'angle de contact, tel que montré à la Figure 36 (b) en fonction de la teneur de silicone, présente un comportement inverse de celui de l'angle de contact. D'une part il présente un minimum lorsque l'angle de contact atteint un maximum. D'autre part aux faibles concentrations en silicone il commence par diminuer à mesure que l'épaisseur du film de silicone augmente pour se stabiliser à une valeur minimale de 2°. Une fois ce minimum atteint, il se met à augmenter à mesure que l'épaisseur du film silicone augmente, alors que l'angle de contact diminue.

Pour faire varier la quantité de polymère hydrophobe pour trouver la valeur optimale de l'angle de contact est une méthode grandement utilisée en recherche [20]. Ogiwara et al. [86] ont observé le même comportement que celui que nous avons observé quand ils ont fait varier la quantité de triméthylsiloxysilicate (TMSS) dans un film contenant des nanoparticules de silice électrophorétiquement déposées sur un substrat d'indium-étain oxydé. Sans TMSS la surface était hydrophile. Avec seulement une faible quantité de TMSS ajouté, l'angle de contact augmente à sa valeur superhydrophobe maximale pour diminuer ensuite à mesure que la teneur augmente de la même manière que celle observée dans notre recherche. Néanmoins, ces chercheurs n'ont pas pu clairement expliquer les

phénomènes observés, soit à partir de microphotographies SEM prises ou encore d'un schéma graphique représentatif.

Au terme des essais effectués on a pu identifier les valeurs optimales du temps d'électrolyse des échantillons, soit de 10 min et de l'épaisseur du film qui de 100 nm du film nanostructuré en ajout, la Figure 37 (a) et (b) reproduisent l'image de la Figure 35 (b), mais à un des grossissements de 5 et 10 fois plus élevés. À 10 000X (Figure 37 (b)) de grossissement, on peut distinguer les nanorugosités du film de silicone, ceci confirmant ainsi l'effet lotus.

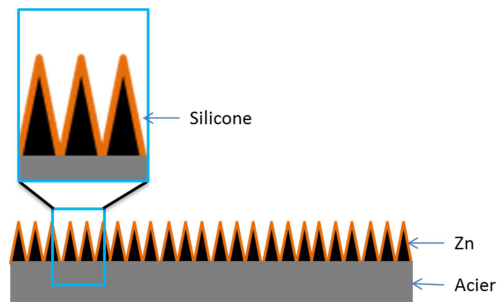


**Figure 37 : Substrat d'acier zingué pendant 10 minutes enduit d'une fine couche de silicone de 100 nm montrant la micro et la nano structure (a) Gr : 5000X et (b) Gr : 10 000X.**

La prochaine section présente les résultats des analyses chimiques du revêtement A optimisé superhydrophobe.

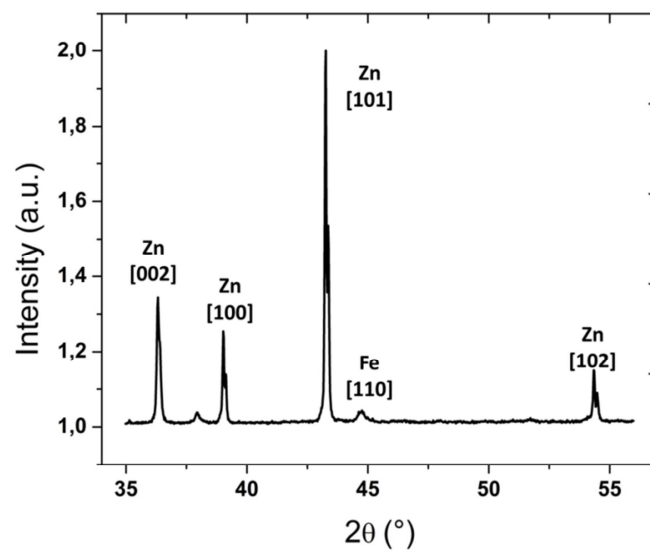
### **4.3. Analyses chimiques du revêtement optimisé**

Les échantillons tel que préparés dans les conditions optimales, soit, une électrodéposition du zinc pendant 10 minutes et son recouvrement par un film nanostructuré hydrophobe de 100 nm de silicone ont été soumis à l'analyse chimique. Un schéma descriptif des échantillons ainsi préparés est montré à la Figure 38, ce dernier illustrant la couche de zinc électrodéposé (en noir) avec au-dessus le film hydrophobe de silicone (orange)



**Figure 38 : Schéma illustrant l'état de surface de la couche de zinc électrodéposé avec au-dessus un film de silicone nanostructuré.**

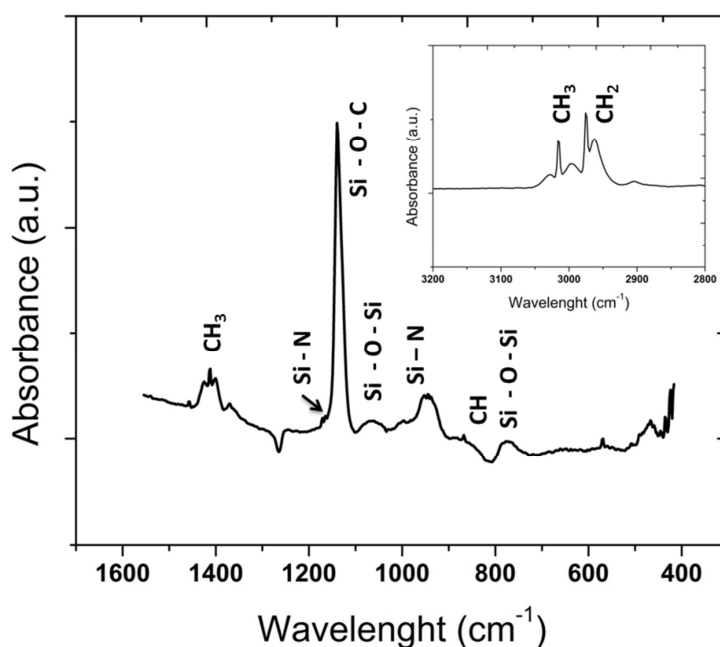
Les échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X (XRD) et par spectroscopie infrarouge (FTIR). La Figure 39 (a) présente le spectre obtenu par diffraction X en fonction de l'angle  $2\theta$  montrant quatre pics principaux aux angles de  $36.3^\circ$ ,  $38.9^\circ$ ,  $43.2^\circ$  et  $54.3^\circ$ .



**Figure 39 : Spectre de diffraction des rayons X de la couche de zinc électrodéposé sur l'acier**

Ces derniers permettent d'identifier les plans faisant partie de la structure du zinc [87]: Zn [002], Zn [100], Zn [101] et Zn [102]. Baik et al. [83] ont aussi observé ces mêmes quatre pics sur les couches de zinc électrodéposés sur leurs échantillons d'acier.

La Figure 40 présente le spectre d'absorption infrarouge de la couche de zinc électrodéposée sur les échantillons d'acier recouvert du film de silicone de 100 nm, ce dernier montrant plusieurs pics caractérisés par une longueur d'onde permettant d'associer à une liaison chimique en particulier.



**Figure 40 Spectre infrarouge du film de silicone de 100 nm. L'encadré montre le spectre à haute intensité du film**

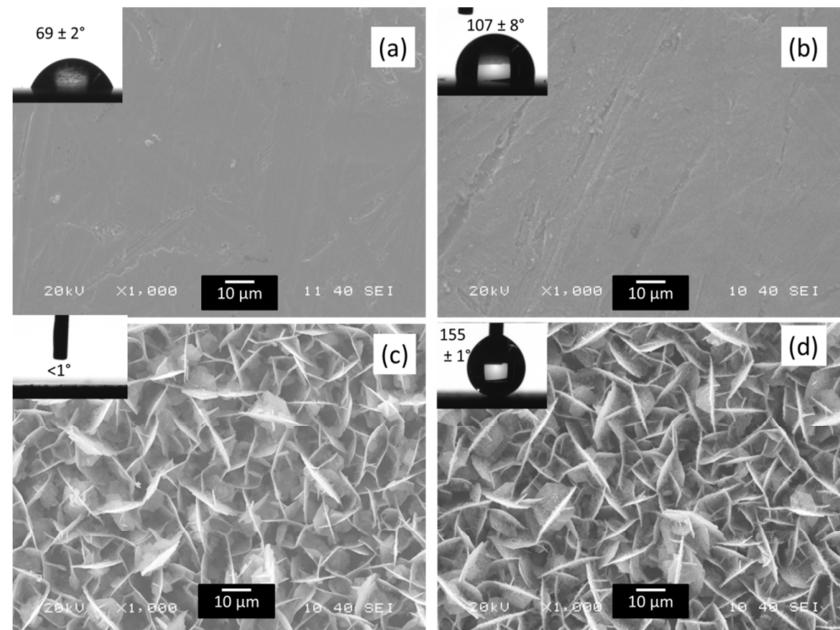
D'après le manufacturier, le silicone est un mélange de trois monomères : le triméthoxyméthylsilane, l'hexaméthylcyclotrisiloxane et l'octaméthylcyclotétrasiloxane, leurs molécules étant illustrées dans la section méthodologie. Les pics à 800 et 1100  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations asymétriques du groupe Si-O-Si [31, 32]. Le pic à 1145  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux liaisons Si-O-C. Deux pics à 1150 et 910  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à la liaison Si-N [88]. Les pics à 1400, 2950 et 3000  $\text{cm}^{-1}$  correspondent au groupement  $-\text{CH}_3$  [31, 32]. Les

groupements doubles  $-\text{CH}_3$  et  $-\text{CH}_2$  ont pour effet de réduire l'énergie de surface et d'augmenter l'angle de contact, ce qui contribue à conférer à l'échantillon de meilleures propriétés superhydrophobes.

Ces analyses physico-chimiques du revêtement A viennent confirmer les observations effectuées par microscopie électronique et les mesures d'angle de contact à savoir qu'on a bien déposé une couche de zinc puis que ce sont les liaisons chimiques méthylés  $\text{CH}_3$  qui confère au film de silicone sa superhydrophobicité

#### 4.4. Études comparatives : corrosion et adhérence de la glace.

Quatre variantes du revêtement A ont été choisies pour évaluer de façon comparative leurs caractéristiques en corrosion et en adhérence de la glace. Les microphotographies des quatre variantes sont présentées à la Figure 41, dont deux ayant déjà été présentées.



**Figure 41 : Images SEM à un grossissement de 1000X : (a) acier nettoyé (b) acier nettoyé recouvert de 100 nm silicone rendu hydrophobe (c) couche de zinc hydrophile et (d) couche de zinc recouverte d'un film de 100 nm de silicone. Les gouttelettes d'eau de 5  $\mu\text{l}$  apparaissent aux coins supérieurs gauches.**

La Figure 41 (a) montre l'échantillon d'acier tel que reçu après nettoyage. La Figure 41 (b) montre le même échantillon d'acier (a), mais enduit du film de silicone à 5% m. Le projet visant le développement d'un revêtement de pour application industrielle, de façon à minimiser le temps de manipulations, ces deux variantes n'ont pas été polies à un fini miroir. Pour cette raison leurs finis des images présentées n'est pas uniformes et l'image fait ressortir les stries produites vraisemblablement du laminage de la plaque de départ.

Les Figure 41 (c et d) reproduisent quant à elles, les microstructures de la couche zinc électrodéposé précédemment montrées à la Figure 31 (c). La microstructure de la Figure 41 (c) est celle de l'acier zingué pendant 10 minutes tandis que celle de la Figure 41 (d) est celle du même échantillon rendu superhydrophobe par recouvrement d'un film de silicone. On peut y constater que le film de silicone de 100 nm transparent n'altère pas la microstructure de la couche de zinc. Au coin supérieur droit des quatre images, on peut observer les gouttes d'eau de 5  $\mu$ l utilisées pour mesurer l'angle de contact.

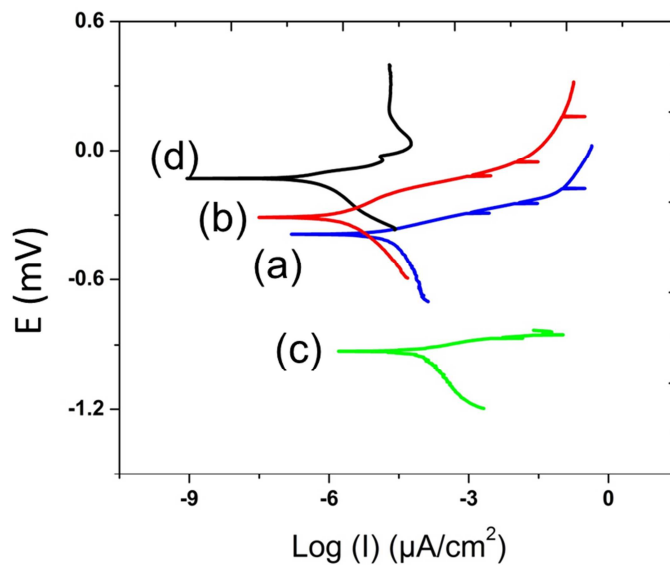
La valeur de CA passe de  $69 \pm 2^\circ$  pour l'acier nettoyé (Figure 41a) à  $108 \pm 8^\circ$  lorsqu'il est recouvert par un film de 100 nm de silicone (Figure 41 b), cette addition ayant pour effet d'en diminuer la tension superficielle. L'angle de contact mesuré sur l'acier zingué (Figure 41c) est quant à lui plus petit que  $2^\circ$ . Tel que mentionné précédemment, la microrugosités superficielle, et la nature métallique du zinc déposée rendent l'acier zingué complètement hydrophile, avec une grande capacité d'absorption d'eau. Même si le recouvrement de la couche de zinc par un film de silicone de 100 nm n'en altère pas la microstructure, comme on peut l'observer à la Figure 41 (d), il en augmente toutefois considérablement la valeur d'angle de contact qui atteint un maximum de  $155 \pm 1^\circ$ , le rendant alors superhydrophobe.

La structure montrée à la Figure 41 (d) a été évaluée quant à son adhérence à l'acier selon la méthode la norme ASTM D-3359. Au terme de quatre essais, les revêtements évalués ont tous montré une adhérence équivalente à la cote 4B montrant que moins de 5% du revêtement est arraché.



#### 4.4.1. Évaluation de propriétés anticorrosion

Dans la thèse on doit s'assurer que les revêtements n'altèrent pas les propriétés anticorrosion. À cette fin, les variantes présentées à la Figure 41 ont été évaluées de façon comparative quant à leurs propriétés à contrer la corrosion. La Figure 42 présente les courbes potentio-dynamiques obtenues avec les quatre échantillons identifiables par les lettres suivantes: (a) l'acier nettoyé, (b) l'acier nettoyé recouvert de 100 nm de silicone, (c) la couche hydrophile de zinc électrodéposé; et d) la même couche de zinc superhydrophobe obtenue par recouvrement de 100 nm de silicone.



**Figure 42 : Courbes potentio-dynamiques (a) acier nettoyé, (b) acier nettoyé recouvert de 100 nm de silicone, (c) couche de zinc hydrophile et (d) couche de zinc rendu superhydrophobe par 100 nm de silicone.**

À partir des courbes obtenues on a pu déterminer leur résistance à la polarisation ( $R_p$ ) de même que les potentiels de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), paramètres dont les valeurs sont colligées au Tableau 6 ci-après. Ces valeurs ont été classées en fonction de la valeur du CA

**Tableau 6 : Résultats des essais de corrosion.**

<b>Échantillon</b>	<b>Angle de contact (CA : °)</b>	<b>Résistance à la polarisation (Rp : kΩ.cm<sup>2</sup>)</b>	<b>E<sub>corrosion</sub> (mV)</b>	<b>R<sub>eis</sub> (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>
<b>Couche de zinc hydrophile</b>	< 1	0.4 ± 0.1	-926.9	n.m.
<b>Acier nettoyé</b>	69 ± 2	1.5 ± 0.1	-389.4	300
<b>Acier avec silicone hydrophobe</b>	107 ± 8	13.1 ± 1	-310.5	n.m.
<b>Couche de zinc superhydrophobe</b>	155 ± 1	44.4 ± 1.6	-131.5	9.9k

La résistance à la polarisation Rp est un paramètre important qui permet d'évaluer l'efficacité du revêtement à protéger un matériau de la corrosion [21]. Plus la résistance à la polarisation est élevée, meilleure est la protection contre la corrosion. Pour calculer Rp on utilise l'équation de Stern-Geary [80]

Les valeurs de Rp calculées à partir des courbes de polarisation présentées à la Figure 42 sont les suivantes: 1.5 ± 0.1 kΩ.cm<sup>2</sup> pour l'échantillon d'acier (courbe a); 13.1 ± 1.0 kΩ.cm<sup>2</sup> pour l'acier recouvert du film de silicone (courbe b). La valeur la plus faible de 0.4 ± 0.1 kΩ.cm<sup>2</sup> a été obtenue avec la couche de zinc déposée sur l'acier (courbe c), cette dernière étant intrinsèquement hydrophile en raison de sa rugosité superficielle et de la nature métallique du zinc déposé tel qu'analysé par rayons X. La valeur de Rp maximale de 44.4 ± 1.6 kΩ.cm<sup>2</sup> (courbe d) a été obtenue pour la couche de zinc rendue superhydrophobe.

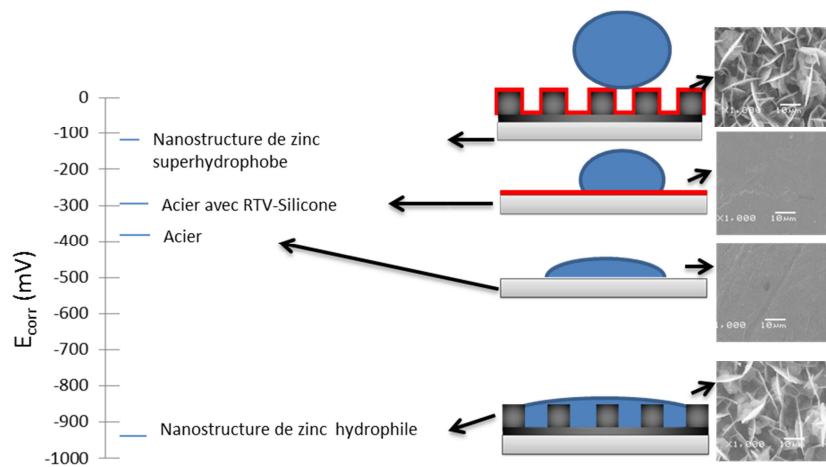
La valeur élevée de  $R_p$  est attribuable entre autres à la faible conductivité électrique du film de silicone recouvrant la couche de zinc.

Quant au potentiel de corrosion, le plus négatif valant en moyenne  $-927$  mV a été obtenue avec l'échantillon d'acier zingué hydrophile sans film de silicone, et le moins négatif valant en moyenne  $-131.5$  mV a été mesurée avec le même échantillon d'acier, mais dont la couche de zinc a été rendue superhydrophobe en la recouvrant de silicone. Quant aux deux autres échantillons d'acier, soit ceux tels que nettoyés avec ou sans film de silicone, ils présentent des potentiels valant en moyenne  $-310$  et  $-389$  mV respectivement. On peut remarquer que le potentiel de l'échantillon d'acier le plus hydrophile soit celui plaqué seulement de zinc, est de beaucoup inférieur à celui de l'acier non plaqué. Même si le zinc est plus électronégatif que l'acier, la couche de ZnO formée en surface de ce dernier en milieu agressif est très adhérente, ce qui lui assure une plus grande protection que l'oxyde de fer. En effet cet oxyde qui, très friable et peu adhérent, se détache facilement, exposant alors l'acier à une érosion continue. Un autre avantage de la plus grande électronégativité du zinc par rapport au fer est celui de le protéger de façon galvanique en cas de bris partiel de la couche de zinc. Ces deux avantages expliquent bien pourquoi le zinc est beaucoup utilisé comme revêtement sacrificiel pour assurer la protection anodique de l'acier en milieu corrosif. Toutefois, le film de silicone recouvrant la couche de zinc augmente le potentiel de corrosion du fer de  $-926$  à  $-132$  mV, lequel est beaucoup moins électronégatif que l'acier poli sans revêtement, tout en le rendant superhydrophobe. Ces résultats montrent encore une fois que la couche de zinc rendu superhydrophobe augmente sa résistance à la corrosion.

Des chercheurs ont développé d'autres revêtements qui augmentent la résistance à la corrosion de l'acier galvanisé en utilisant comme revêtements des produits autres que le silicone. Les chercheurs Liu et al. [38] ont développé un procédé consistant à rendre une couche de zinc superhydrophobe d'un échantillon d'acier par immersion dans une solution de silane fluoré. Ils ont montré que l'acier galvanisé traité de cette façon présente une bonne résistance à la corrosion dans l'eau salée, comme observée dans notre expérimentation. Les

mêmes chercheurs Liu et al. [89] ont obtenu par électrolyse d'une couche de stéarate de cuivre sur l'acier ont toutefois mesuré la valeur de  $40 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$  pour le  $R_p$ , cette dernière étant comparable à la valeur de  $44 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$  mesurée avec nos échantillons d'acier galvanisé superhydrophobes.

La Figure 43 présente en fonction de de leur  $E_{\text{corr}}$  différents schémas descriptifs des rugosités superficielles observées pour les quatre variantes présentées à la Figure 41.



**Figure 43 : Explication du phénomène de corrosion des substrats. Les images à droite sont les images obtenues par SEM et celles du milieu sont une représentation des formes des gouttes d'eau.**

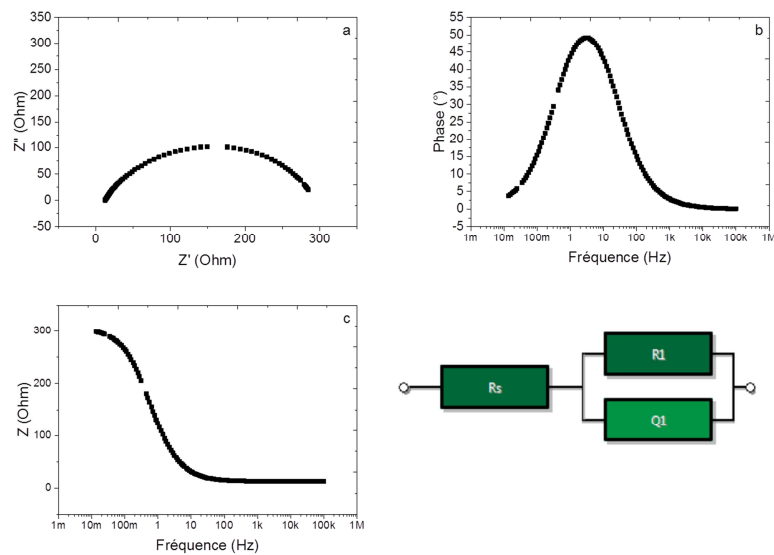
La figure reproduit l'évolution des conditions de mouillage auxquelles les échantillons ont été exposés pour un potentiel appliqué entre 0 et  $-1000 \text{ mV}$ . Chaque modèle se veut représentatif des différents micros et nanorugosités superficielles correspondantes aux valeurs du  $E_{\text{corr}}$  qui ont été mesurées. Le mécanisme suivant lequel le  $E_{\text{corr}}$  de la couche de zinc rendu superhydrophobe par le film de silicone augmente par rapport celui de la même couche hydrophile sans silicone peut s'expliquer par la présence d'air emprisonné dans les microrugosités. On observe une augmentation de potentiel un peu moindre de l'acier rendu hydrophobe par le film de silicone par rapport à l'acier, mais hydrophile.

Dans la majorité des publications consultées dans la littérature, on a trouvé que le potentiel de corrosion d'un échantillon d'acier rendu superhydrophobe est moins

électronégatif que celui de l'échantillon d'acier tel que reçu. Toutefois, quelques auteurs qui ont obtenu un résultat tout à fait contraire, à savoir celui d'avoir obtenu un échantillon d'acier rendu superhydrophobe dont le potentiel de corrosion est plus électronégatif que celui de l'acier non traité. [21, 55]. Il est resté néanmoins possible d'expliquer ces observations à première vue contradictoires par la formation à la surface de l'échantillon de nouveaux composés chimiques lors de la conduite de l'essai de polarisation.

Les échantillons d'acier tels que reçus et ceux de l'acier galvanisé superhydrophobe avec film de silicone ont aussi été évalués en spectroscopie d'impédance électrochimique (eis).

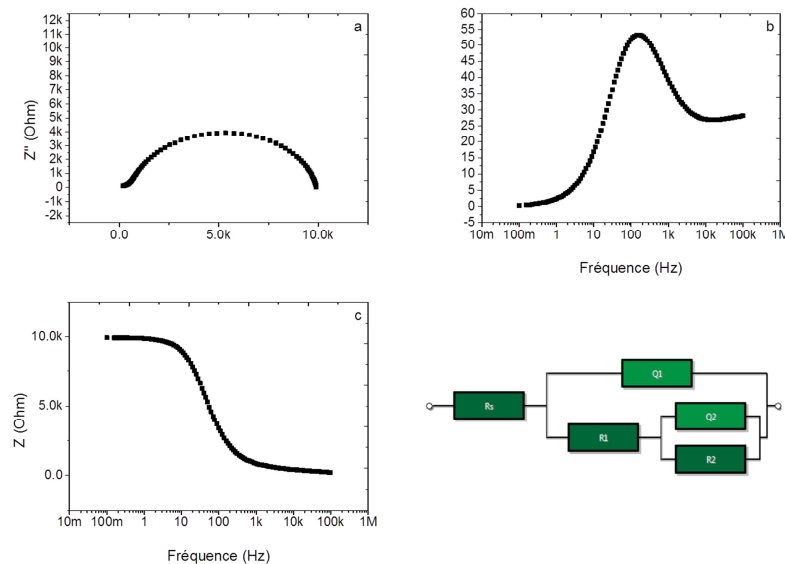
Les résultats obtenus en analyse eis avec le substrat d'acier et l'acier galvanisé rendu superhydrophobe sont résumés dans les deux prochaines figures. La Figure 44, résume les données eis obtenues avec l'échantillon d'acier tel que reçu.



**Figure 44 : Analyse eis de l'acier tel que reçu. (a) diagramme de Nyquist, (b) et (c) diagrammes de Bode et (d) circuit équivalent.**

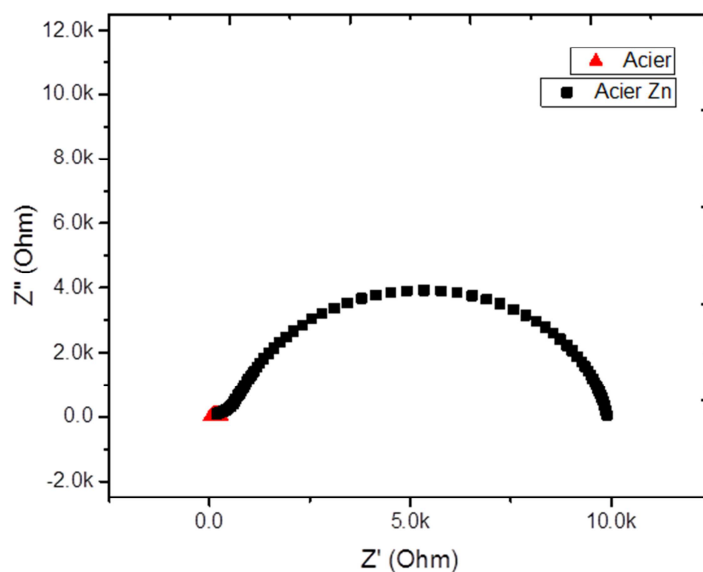
Ces données sont regroupées en trois graphiques à partir duquel on schématise un circuit électrique équivalent qui les représente le mieux. Enfin les composantes du circuit équivalent sont identifiées sur le schéma à gauche au bas de la figure. Le circuit équivalent de l'échantillon d'acier brut tel qu'illustré à la figure 10 est constitué d'une deux résistances, incluant la résistance interne de la source de tension, et d'une capacitance.

Les résultats de la Figure 45 caractérisent le circuit électrique équivalent de l'échantillon d'acier galvanisé optimisé, revêtement A, ce dernier étant constitué de trois résistances et de deux capacitances.



**Figure 45 : Analyse eis acier recouvert de Zn et enduite de silicone à 5% $m$ . (a) diagramme de Nyquist, (b) et (c) diagrammes de Bode et (d) circuit équivalent.**

On a superposé à la Figure 46 les diagrammes de Nyquist obtenus avec l'échantillon d'acier tel reçu (Figure 44) et celui de l'acier zingué rendu superhydrophobe (Figure 45).



**Figure 46 : Diagramme de Nyquist de l'acier tel que reçu (triangle rouge) superposé à celui de l'acier galvanisé superhydrophobe (carré noir).**

Si les deux diagrammes précédents ont la même allure, c'est en raison des échelles utilisées pour la représentation graphique qui diffèrent par un facteur 1000, l'une étant en Ohm et la seconde en kOhm. En effet, telle que reproduite à la Figure 46, le diagramme de Nyquist de la Figure 44 en Ohm correspond à un demi-cercle si petit à l'échelle du kOhm de la Figure 46 qu'il est y apparaît comme un point. Sur la base de cette comparaison, on peut affirmer le film de silicone appliqué l'acier galvanisé multiplie la résistance ohmique de l'échantillon d'acier par 33 par rapport à la valeur mesurée avec l'acier nettoyé on peut affirmer que le revêtement rendant l'acier galvanisé superhydrophobe

En conclusion, le survol de la littérature confirme le fait que les revêtements superhydrophobes peuvent être efficaces à protéger les métaux en milieux corrosifs, en raison principalement des propriétés d'isolation électrique des substances appliquées comme recouvrement, empêchant alors la migration d'ions et diminuant ainsi fortement le taux de corrosion. Finalement les mesures de la polarisation et d'impédance de nos échantillons

démontrent que les traitements de surface développés constituent un excellent moyen pour assurer la protection de l'acier en milieu corrosif.

#### 4.4.2. Évaluation des propriétés glaciophobes

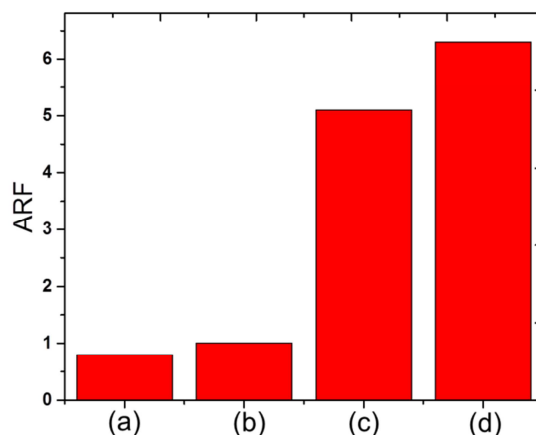
Parallèlement à l'évaluation de la résistance à la corrosion, on a procédé à l'évaluation des propriétés d'adhérence de la glace sur les mêmes quatre variantes précédemment étudiées. Cette évaluation a été effectuée en soumettant les échantillons à des essais en centrifugeuse où le facteur de réduction de l'adhérence de la glace (ARF) a été déterminé. Les résultats de cette évaluation, soit la contrainte de cisaillement au décollement de la glace sur l'échantillon candidat et le facteur ARF sont présentés au Tableau 7 avec l'angle de contact.

**Tableau 7 : Résultats des différents substrats en adhérence de la glace.**

<b>Substrat</b>	<b>Angle de contact (CA :°)</b>	<b>ARF<sub>acier</sub></b>	<b>Contrainte en cisaillement (MPa)</b>
<b>Acier galvanisé superhydrophile</b>	< 2	0.8	0.82 ± 0.11
<b>Acier nettoyé</b>	69 ± 2	1.0	0.62 ± 0.01
<b>Acier siliconé hydrophobe</b>	107 ± 8	4.9	0.13 ± 0.06
<b>Acier galvanisé superhydrophobe</b>	155 ± 1	6.3	0.10 ± 0.01

L'histogramme de la Figure 47 présente les valeurs d'ARF en fonction de l'angle de contact.





**Figure 47 : ARF des échantillons en fonction de l'angle de contact : (a) acier zingué superhydrophile, (b) l'acier nettoyé hydrophile, (c) l'acier tel que reçut recouvert de silicone hydrophobe et (d) acier galvanisé superhydrophobe.**

La contrainte de cisaillement est utilisée comme valeur de référence pour calculer le facteur de réduction d'adhérence (ARF) telle que déterminée sur un coupon de glace adhérent à un substrat d'acier nettoyé est de  $0.62 \pm 0.01$  MPa. Meuler et al. [90] ont obtenue en utilisant un dynamomètre  $0.698 \pm 0.112$  MPa sur l'acier comparable à celle déterminée dans nos essais. Même si les méthodes utilisées pour mesurer l'adhérence de la glace sont différentes, la contrainte obtenue reste dans le même ordre de grandeur. Le film de silicone sur l'échantillon d'acier seulement tel que reçut réduit l'adhérence à  $0.13 \pm 0.06$  MPa, avec une valeur d'ARF de 5.1 comparativement à l'acier. Les ARF correspondant aux deux couches de zinc, hydrophile et superhydrophobe, sont de 0.8 et 6.3 respectivement.

L'adhérence de la glace sur ces quatre variantes peut être explicable en se basant sur les rugosités superficielles observées à la Figure 41 et la mouillabilité correspondant à l'angle de contact tel que présenté dans la première colonne du Tableau 7. L'acier nettoyé, hydrophile, dont la microstructure est présentée à la Figure 41 (a), est beaucoup plus lisse que celle superhydrophile de l'acier galvanisé, présenté à la Figure 41 (c). C'est pour cette raison que l'adhérence de la glace de  $0.82 \pm 0.11$  MPa mesurée sur cette couche superhydrophile et très rugueuse est supérieure à celle de  $0.62 \pm 0.01$  MPa obtenue sur la

surface lisse de l'acier tel que reçu. En raison de cet état de surface, l'eau pénètre plus profondément dans les microrugosités, la glace gelant alors sur une plus grande surface de contact et par effet d'ancrage faisant ainsi augmenter son adhérence. Avec l'acier recouvert d'un film de silicone et l'acier galvanisé rendue superhydrophobe, les angles de contact sont augmentés à  $108 \pm 8^\circ$  et à  $155 \pm 1^\circ$  respectivement, leur adhérence respective valant  $0.13 \pm 0.06$  MPa et  $0.10 \pm 0.01$  MPa. La diminution de l'adhérence occasionnée par le film de silicone peut être explicable, dans le cas l'acier hydrophobe par une interaction des nanorugosités plus faible avec l'eau, pour la même couverture en surface, mais sans effet d'ancrage. Dans le cas de l'acier galvanisé rendu superhydrophobe, deux facteurs interviennent à savoir les microrugosités et les nanorugosités en raison d'une diminution à la fois de l'interaction chimique avec l'eau et de la surface de contact dû à l'augmentation de la quantité d'air adsorbée, les points d'ancrage étant supprimés.

#### **4.5. Application en grande échelle**

Ces premiers essais ont été effectués avec des échantillons relativement petits (2.5cm \* 2.5cm). Afin de voir si les mêmes phénomènes peuvent être reproduits à plus grande échelle, trois expérimentations ont été menées où la couche protectrice de Zinc a été appliquée sur de plus grandes surfaces. Une première tentative a été effectuée avec la lame d'acier utilisée pour les essais d'adhérence en centrifugeuse. Avec le montage actuellement utilisé pour l'électrodéposition des échantillons, il s'est avéré impossible d'y déposer le zinc sur une aussi grande surface. Une deuxième et une troisième tentative ont été effectuées avec une plaque d'acier ( $\sim 1000\text{mm}^2$  d'aire) et sur un cylindre lui aussi en acier (35cm de long \* 2.5cm diamètre). Une alimentation électrique de plus grande puissance a aussi été utilisée. Toutefois, elle n'a pas permis d'obtenir la déposition d'une couche uniforme. Des expérimentations plus poussées devront être effectuées pour permettre l'électrodéposition en surface d'échantillons de plus grandes dimensions.

#### 4.6. Conclusions préliminaires

Pour le développement de la famille du revêtement A, une procédure a été développée pour appliquer une couche de zinc microstructuré et le plus superhydrophobe sur l'acier en optimisant le temps d'électrodéposition ainsi que l'épaisseur du film de silicone. Au temps optimal de 10 minutes et à 100 nm de silicone, l'échantillon d'acier ainsi préparé est recouvert par une couche de zinc de 370  $\mu\text{m}$  et d'un film de silicone de 0.1  $\mu\text{m}$  (100 nm), où dans ces conditions il devient superhydrophobe l'angle de contact maximal mesuré valant  $155 \pm 2^\circ$ . Le revêtement A optimisé rend l'acier particulièrement résistant à la corrosion, tel que démontré par la valeur de 44.4 k $\Omega$  obtenue pour la résistance à la polarisation par comparaison à celle de 1.5 k $\Omega$  de l'acier tel que reçu. Cette performance est confirmée par l'analyse en spectroscopie d'impédance électrochimique, où l'on a mesuré une résistance de 10k $\Omega$ , soit une valeur est 33 fois supérieure à celle d'acier. Finalement l'échantillon galvanisé superhydrophobe a démontré des propriétés glaciophobes avec une efficacité à réduire l'adhérence de la glace de 6.3 fois par rapport à l'acier. La seule limitation qui ressort de nos expérimentations provient des équipements de laboratoire actuels qui ne permettent pas l'électrodéposition du zinc sur des échantillons de plus grandes dimensions, comme sur le cylindre de 2.5 cm de diamètre requis pour l'évaluation dans les essais d'accumulation de son efficacité à réduire la quantité de glace accumulée.

## **CHAPITRE 5 – REVÊTEMENT B APPLICABLE À L'ALUMINIUM**

Une deuxième famille de revêtement nanostructuré superhydrophobe a été développée pour application à l'aluminium ayant comme objectif de reproduire l'effet Lotus, à savoir la microstructure, la nanostructure et l'hydrophobicité. Ces revêtements B utilisent le même film nanostructuré de silicone développé dans le chapitre précédent, mais appliqué à la microstructure de l'aluminium étant préalablement gravée chimiquement. Après gravure, les échantillons sont enduits d'un film de silicone à différentes épaisseurs afin d'en déterminer la valeur optimale pour le rendre superhydrophobe. Ce chapitre décrit le cheminement suivi dans ce développement. Comme au chapitre précédent le Chapitre 5 présente également les résultats pour l'analyse chimique des revêtements et finalement une étude comparative des propriétés anticorrosion et glaciophobe du revêtement.

### **5.1. Conditions optimales de préparation**

#### **5.1.1. Conditions retenues pour la gravure chimique de l'aluminium**

La première étape pour l'obtention du revêtement est la gravure chimique de l'aluminium permettant d'obtenir les microrugosités superficielles reproduisant l'effet Lotus. Les conditions ont été choisies parmi celles déjà répertoriées dans la littérature [26, 91-93]. La gravure chimique a été effectuée en immergeant l'aluminium dans une solution de HCl à une concentration de 40 % (vol). Le temps de 8 minutes de l'attaque chimique est celui qui a permis l'obtention d'une microstructure avec un fini de surface régulier et reproductible. Les textures formées à des temps inférieurs ont été trouvées mal définies tandis que celles obtenues à un temps plus long ne différant pas significativement de celle formée en 8 minutes.

### 5.1.2. Variation de l'épaisseur du film nanostructuré de silicone.

Pour la procédure de recouvrement par le film de silicone nanostructuré sur l'aluminium, on a utilisé la même procédure que celle appliquée à l'acier galvanisé au chapitre précédent comme dans le cas de l'optimisation des conditions applicables la couche de zinc sur l'acier l'étape principale a consisté à déterminer la valeur de la concentration de nanoparticules de silicone mélangé à la solution de toluène permettant l'obtention de la plus grande hydrophobicité. Les microrugosités des échantillons d'aluminium gravés ont été ainsi enduites de films nanostructurés de silicone de différentes épaisseurs entre 100 nm et 23 000 nm.

Ces revêtements ainsi produits ont été caractérisés en fonction du pourcentage de mères en suspension de la solution, de 0 à 30 %m., appliquée quant à leurs mouillabilités, l'angle de contact (CA) et son hystérésis (CAH). Parallèlement à ce travail on a mesuré la rugosité ( $R_{rms}$ ) de leur fini de surface. La Figure 48 montre l'évolution de l'angle de contact en fonction de l'épaisseur du film exprimé en termes de %m. silicone dans les solutions mères.

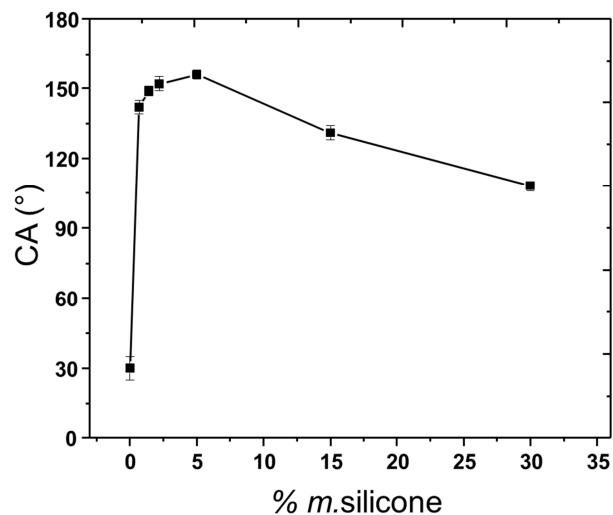


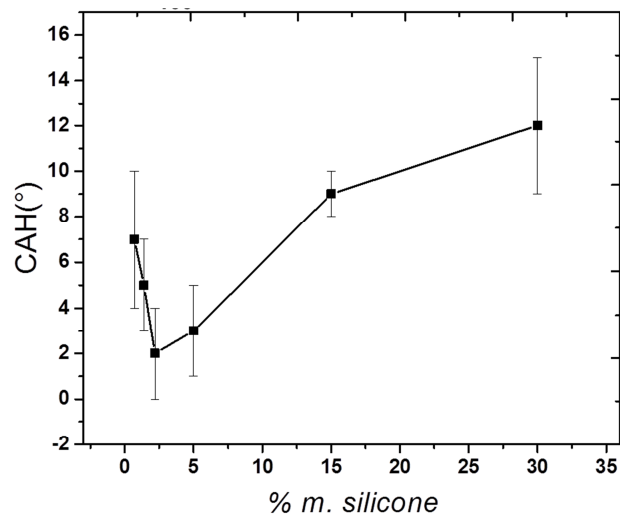
Figure 48 : Angle de contact de l'aluminium gravé enduit d'un film de silicone à différents %m.

Le premier point à 0 %m. de la courbe présenté à la Figure 48 est l'angle de contact de  $30 \pm 5^\circ$  tel que mesuré sur l'échantillon d'aluminium gravé sans le film de silicone. Le même échantillon de l'aluminium seulement nettoyé, i.e. non-gravé présente un angle de contact d'environ  $75^\circ$ . La diminution de l'angle de contact observé avec l'échantillon d'Al gravé par comparaison à l'alliage tel que nettoyé indique que l'attaque chimique a pour effet d'en augmenter les microrugosités superficielles. Selon le modèle de Wenzel [15], cette augmentation des rugosités doit faire diminuer l'angle de contact.

À la Figure 48 l'angle de contact augmente très fortement aux très faibles concentrations de silicone, soit entre 0 et 5 %m, il atteint déjà sa valeur maximale de  $154 \pm 2^\circ$ . À 0.7 %m l'angle de contact atteint  $142 \pm 3^\circ$ , pour croître ensuite beaucoup plus lentement à mesure que le pourcentage de silicone augmente de 1.4 % :  $149 \pm 2^\circ$  à 2.2 % la valeur de  $152 \pm 3^\circ$  et pour enfin atteindre un maximum. L'angle de contact d'un même échantillon d'aluminium non gravé seulement nettoyé, mais enduit d'un film de silicone obtenu avec la solution de toluène à 5%*m* est d'environ  $108^\circ$ . La valeur de l'angle de contact plus élevée obtenue avec l'échantillon gravé, soit  $154^\circ$  comparé à  $108^\circ$ , fait clairement ressortir l'effet des microrugosités créées par l'attaque chimique.

Une fois le maximum de  $154^\circ$  atteint, les angles de contact diminuent graduellement pour atteindre  $131 \pm 3^\circ$  et  $108 \pm 2^\circ$  à 15 et 30 %m. de silicone respectivement. À cette dernière concentration, la valeur de  $108^\circ$  est la même que celle obtenue avec un échantillon d'aluminium seulement nettoyé recouvert de silicone.

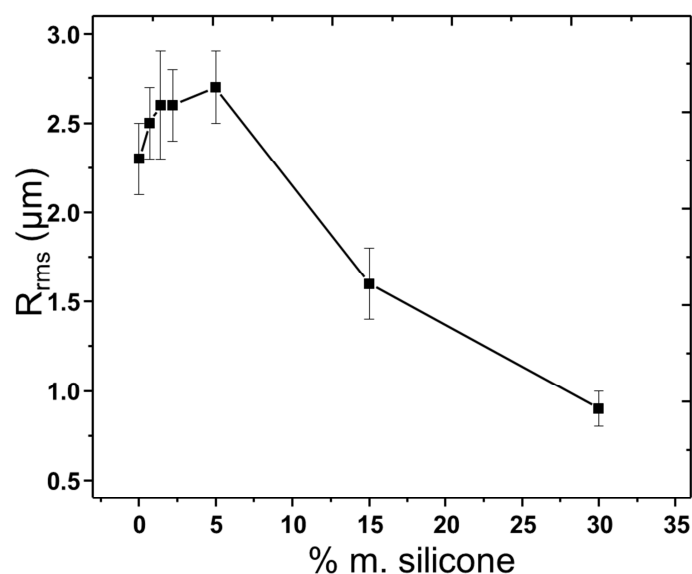
Le graphique de la Figure 49 montre l'évolution des valeurs de l'hystérésis de l'angle de contact (CAH) entre 0 et 30 %m. de silicone.



**Figure 49 : Hystérésis de l'Angle de contact des échantillons d'aluminium gravé enduits d'un film de silicone à différents %m.**

La tendance observée est à l'inverse de celle apparaissant sur la courbe de l'angle de contact (Figure 48). Entre 0 et 5 %m de silicone, la valeur de CAH décroît de 7° à la valeur minimale de 2°. Une fois le minimum atteint le CAH augmente pour atteindre respectivement  $9 \pm 1^\circ$  et  $12 \pm 3^\circ$  %m. à 15 et 30 %m. Ces résultats de CAH confirment non seulement que les rugosités superficielles obtenues sont uniformes, mais aussi que la condition de superhydrophobicité la plus grande est obtenue à un pourcentage de 5 %m. de silicone.

Les variations observées entre les courbes des angles de contact et celles de son hystérésis peuvent être interprétées ou expliquées à l'aide des finis de surface tels qu'observés par profilométrie optique et exprimé en terme de  $R_{rms}$ . Ces données sont présentées à la Figure 50 en fonction du %m de nanoparticules de silicone.

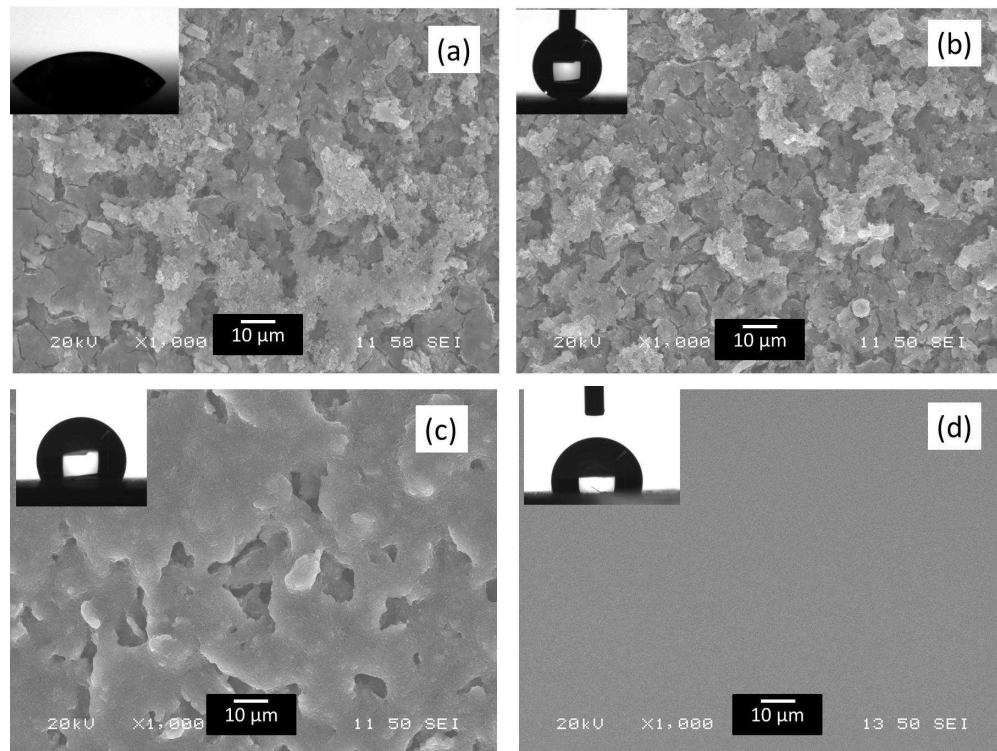


**Figure 50 : rugosité  $R_{rms}$  des échantillons d'aluminium gravé enduits d'un film de silicone à différents %m.**

La valeur de  $R_{rms}$  sur l'aluminium gravé sans film de silicone est de  $2.3 \pm 0.2 \mu m$ . Lorsque le même échantillon gravé est recouvert d'un film à 5 %m. de silicone, sa valeur de  $R_{rms}$  augmente légèrement à  $2.7 \pm 0.2 \mu m$ , la valeur maximale. Lorsqu'il est recouvert d'un film de silicone de concentration plus élevée, les valeurs de  $R_{rms}$  mesurées diminuent de 39 % à  $1.6 \pm 0.2 \mu m$  à 15 %m. et de 67 % à  $0.9 \pm 0.1 \mu m$  à 30 %m. La valeur de  $R_{rms}$  à 5 %m. est la valeur maximale validant ainsi le fait que l'angle de contact maximal mesuré, est la condition de plus grande hydrophobicité. Une tendance similaire a été observée dans une étude expérimentale antérieure publiée par Brassard et al. [31, 32] où des échantillons de différents matériaux ont été recouverts en surface par un film contenant des nanoparticules hydrophobes de silice fluorée. On constate qu'il y a concordance graphique entre les courbes de rugosité et d'angle de contact et en fonction du %m. démontrant que les maximums de  $R_{rms}$  et de CA sont obtenus aux mêmes concentrations.



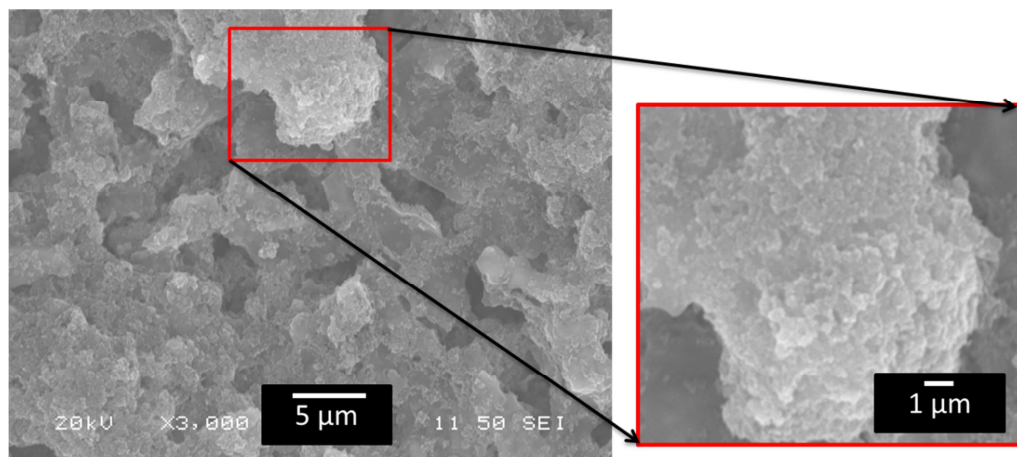
Afin de visualiser les résultats de microrugosités et d'angle de contact on a procédé à l'examen au microscope de quatre échantillons d'aluminium enduits d'un film préparé de solution mère de différentes concentrations (a) 0 %m. (b) 5 %m., (c) 15 %m. et (d) 30 %m. Les quatre microstructures à un grossissement de 1000X sont présentées à la Figure 51.



**Figure 51 : Images SEM à 1000X de grossissement de l'aluminium gravé enduit de films de silicone de (a) 0 %m. (b) 5 %m. (c) 15 %m. et (d) 30 %m. Au coin supérieur gauche de chaque image, on peut voir la goutte d'eau de 5 µl utilisée pour mesurer l'angle de contact caractérisant la mouillabilité correspondant à son état de surface.**

L'image à la Figure 51 (a) est représentative de la microstructure polycristalline de l'échantillon d'aluminium gravé sans silicone dont la taille des grains est d'environ 10 µm. L'angle de contact d'environ 30° qui y est mesuré est caractéristique d'un fini de surface très hydrophile, correspondant à une valeur  $R_{rms}$  mesurée de 2.3 µm. La microstructure montrée à la Figure 51 (b) est représentative pour sa part, des microrugosités d'Al gravé enduit d'un film de silicone à 5 %m. [26]. À cette faible concentration, même si la mouillabilité diminue et que l'angle de contact passe de 30 à 150°, aucun changement apparent dans les microrugosités n'est observable, par rapport au même échantillon sans silicone (Figure 51

(a)). On peut expliquer ici cette absence de changement par le fait que le recouvrement des microrugosités par un film de silicone inférieur à 100 nm n'en modifie pas la topographie, cette dernière restant nanostructurée et encore capable d'y emprisonner de l'air. En l'enduisant d'un film de silicone d'épaisseur aussi mince que 100 nm, on y dépose quand même suffisamment de groupements méthylés  $\text{CH}_3$  pour y diminuer les interactions avec l'eau et y maximiser ainsi l'angle de contact à  $154^\circ$ . La Figure 52 montre un grossissement 3000X de l'image SEM du substrat d'aluminium présenté à la Figure 51 (b) et dans l'encadré à 6000X. Dans l'encadré on peut visualiser les nanorugosités créées par le film de silicone. On y retrouve ici les trois facteurs nécessaires pour reproduire l'effet lotus à savoir les microrugosités, les nanorugosités et recouverts de molécules hydrophobes.



**Figure 52 : Micro et nanorugosités à 3000 et 6000X du substrat d'aluminium grave et enduit de silicone**

Sarkar et al. [26] ont observé le même type de microstructures nanostructurées avec des échantillons d'aluminium gravés sur lequel un film de Téflon hydrophobe a été déposé au jet de plasma. Les coûts élevés, et du Téflon comme matériau et du procédé d'application utilisant un chalumeau au plasma, n'en permettent toutefois pas l'utilisation à grande échelle.

Contrairement à ce qui a été observé aux Figure 51 a et b, les nanorugosités observées des échantillons s'en trouvent grandement changée lorsque les épaisseurs de silicone augmentent aux concentrations de 15 et 30 %m. de la solution mère. C'est ce que

l'on peut le constater aux Figure 51 (c) et (d) représentant les microstructures des échantillons gravés d'Al recouverts de films à 15%*m* et 30%*m* de silicone respectivement. À 15 % *m* (Figure 51) on peut constater que le film, mesurant 11 000 nm se trouve à recouvrir presque entièrement les microrugosités superficielles, ce qui contribue à abaisser l'angle de contact de 154 à 136°. Même si l'angle de contact se trouve diminué par rapport celle de 154° elle reste quand même une valeur plus élevée que celle de 108° mesuré sur un fini de surface seulement nanostructuré, dont le  $R_{rms}$  inférieur à 1  $\mu m$ . À l'épaisseur de 23 000 nm obtenu avec la solution à 30 %*m* de silicone (Figure 51 (d)), les microrugosités superficielles formées lors de la gravure disparaissent complètement, étant recouvertes par le film. L'angle de contact d'environ 108° est identique à la valeur mesure sur un film de silicone nanostructuré sans microrugosités. Un comportement similaire a été observé au chapitre précédent avec les microrugosités le revêtement A.

Les images des gouttes dans les encadrés aux coins supérieurs gauches des trois microphotographies à la Figure 51 (b), (c), et (d) montrent que l'échantillon directement en contact avec la goutte d'eau diminue à mesure que l'angle de contact augmente, étant conforme avec les microrugosités ( $R_{rms}$ ) superficielles mesurées, qui se trouvent de plus en plus recouvertes à mesure qu'augmente l'épaisseur du film de silicone.

En utilisant les valeurs des angles de contact mesurées et du modèle de Cassie-Baxter, on a pu calculer les fractions solides en contact avec l'eau ( $f_1$ ) et avec l'air ( $f_2$ ). Pour le film de silicone le moins épais, donnant un angle de contact de 154° (Figure 51c) la valeur de la fraction solide ( $f_1$ ) et avec l'air ( $f_2$ ) sont respectivement 11 % et 89 %. Avec le film ayant une épaisseur de 11 000 nm l'angle de contact diminue à 136°, les fractions s'égalisent à 50 %. Pour le film le plus épais ayant un angle de contact de 108°, la fraction solide en contact avec l'eau augmente à 100 %, et à l'inverse la valeur de la fraction d'air est réduite à 0.

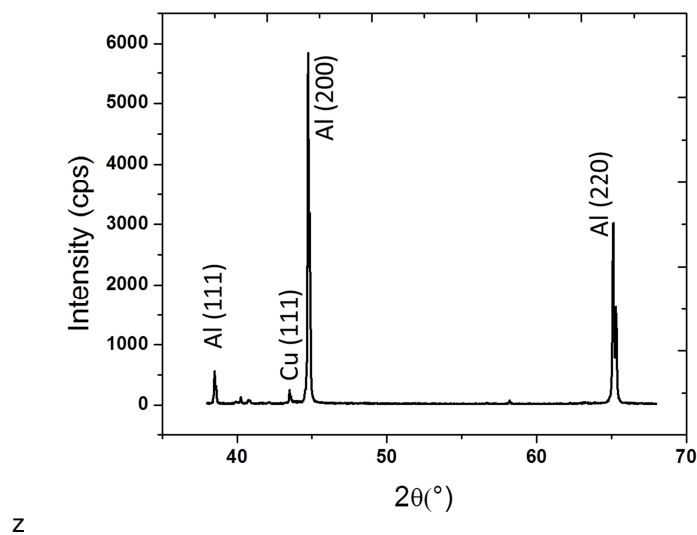
L'échantillon d'aluminium gravé enduit du film de silicone le plus mince donne l'angle de contact le plus élevé reproduisant alors la superhydrophobicité de la feuille de Lotus. En

plus d'avoir l'angle de contact le plus élevé, le revêtement optimisé B superhydrophobe montre une adhérence équivalente à la cote 5B, la plus élevée selon la méthode de la norme ASTM D3359. La fraction d'air en contact avec l'eau étant maximale à un angle de contact maximal avec le film le plus mince, on peut s'attendre à avoir une réduction de l'adhérence de la glace.

## 5.2. Analyses chimiques

Comme dans les analyses chimiques présentées au chapitre précédent, les différentes variantes d'échantillons du revêtement B ont été analysées par diffraction des rayons X, en mesurant l'énergie de dispersion des rayons X et en absorption des infrarouges (IR).

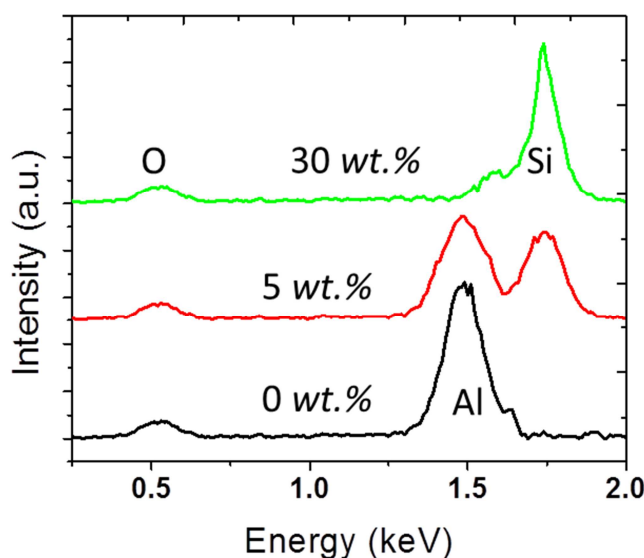
Le diffractogramme présenté à la Figure 53 est le spectre XRD de la variante recouverte du film de silicone optimisé.



**Figure 53 : Diffractogramme des rayons X de l'échantillon d'aluminium gravé enduit d'un film de silicone à 5 %*m*.**

Il comporte trois pics principaux aux angles  $2\theta$  suivants:  $38.5^\circ$ ,  $44.8^\circ$  et  $65.1^\circ$ , ces derniers étant caractéristiques des plans (111), (200) et (220) respectivement de l'aluminium CFC [94]. Un quatrième pic de plus faible intensité est aussi présent à  $43.5^\circ$ , celui-ci étant caractéristique des plans (111) du cuivre CFC, le second élément présent dans l'alliage 6061 T6 [95]. Si le spectre XRD permet d'identifier l'aluminium et le cuivre, il ne permet toutefois pas d'y voir le film de silicone.

On a poussé plus loin l'analyse en mesurant l'énergie dispersée par les rayons X, (EDX) dont les résultats et les trois spectres obtenus sont présentés à la Figure 54.

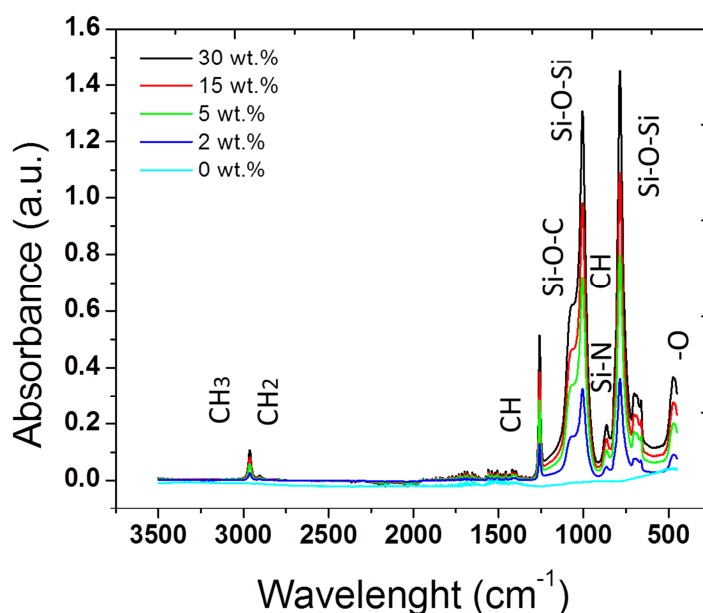


**Figure 54 : Spectres EDX des échantillons d'aluminium gravé enduits de films de silicone de trois épaisseurs différentes.**

La courbe du bas représente le spectre obtenu avec l'aluminium gravé sans silicone, caractérisé par deux pics. Le plus imposant observé à 1.5 keV est caractéristique de l'aluminium métallique, tandis que le plus faible pic à 0.5 keV est celui de l'oxygène. La courbe au centre est le spectre de l'échantillon d'aluminium recouvert du film de silicone à 5%*m*, caractérisé par trois pics. Comme sur la courbe du bas, le plus grand observé à 1.5 keV est caractéristique de l'aluminium. Le deuxième visible à 1.75 keV identifie l'élément silicium (Si), dernier étant présent dans le silicone. Finalement, le troisième pic à 0.5 keV

identifie l'oxygène. La courbe du haut représente le spectre obtenu avec l'échantillon gravé avec le film de silicone le plus épais (30 %m) qui en recouvre complètement la surface. Les deux pics observés à 0.5 keV et à 1.75 keV sont ceux de l'oxygène O et du Si.

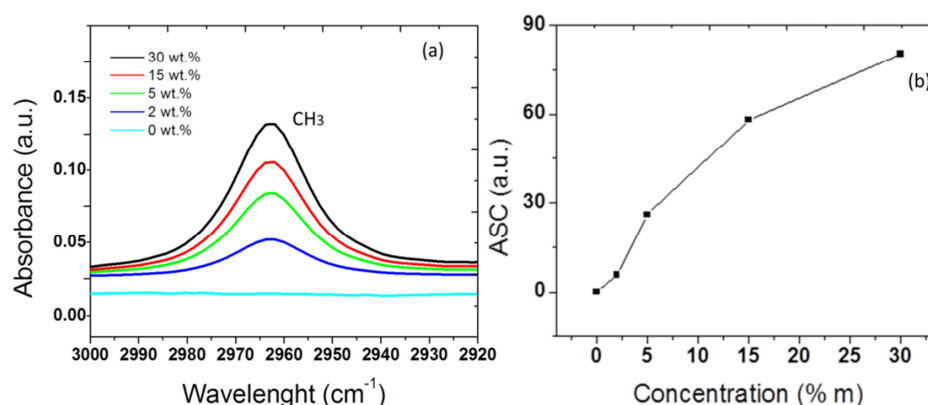
La troisième analyse effectuée a consisté à mesurer le pourcentage d'absorption des IR, cette méthode permettant d'identifier les liaisons chimiques des composants des films de silicone. La Figure 55 présente les spectres IR obtenus avec les échantillons d'Al gravé recouverts d'un film de silicone présentant 5 différentes épaisseurs.



**Figure 55 : Spectres IR des échantillons d'aluminium gravés enduits d'un film de silicone de différentes épaisseurs.**

Comme le silicone utilisé est le même que celui utilisé pour le revêtement A, alors on doit s'attendre à ce que la composition chimique du film reste la même. Effectivement, comme dans l'analyse présentée au chapitre 4 dans la section, les spectres de chacun de ces cinq échantillons sont caractérisés par des pics identiques, ces derniers permettant d'identifier les trois mêmes composés majeurs spécifiés par le manufacturier: le triméthoxymethylsilane, l'hexamethyldisilazane et l'octamethylcyclotetrasiloxane.

L'examen de chacune des courbes montre que l'intensité des pics observés est d'autant plus élevée que le contenu en %*m*. de silicone de la solution appliquée augmente. Une analyse plus approfondie des mêmes échantillons a consisté à mesurer le niveau d'absorption IR à des longueurs d'onde plus élevées correspondant à la liaison CH<sub>3</sub>. La Figure 56 (a) présente les spectres obtenus dans ces conditions.



**Figure 56 : (a) Spectres d'absorption IR des films de silicone de différentes épaisseur et (b) aire sous la courbe des pics CH<sub>3</sub>.**

La ligne droite obtenue pour le spectre à 0 %*m*. montre qu'aucune molécule de silicone n'est déposée en surface de l'échantillon gravé. Toutefois à mesure qu'augmentent les concentrations %*m* de silicone on remarque que l'intensité et la largeur des pics augmentent. La Figure 56 (b) présente les valeurs de l'aire sous la courbe des pics ASC calculée en fonction de la quantité de silicone. La droite que l'on peut faire passer entre ces valeurs d'aires montre que l'ASC augmente linéairement à mesure que la quantité de silicone déposée augmente. Cette analyse IR corrèle parfaitement les observations effectuées par SEM montrant qu'en augmentant l'épaisseur du film on augmente la quantité de groupements hydrophobes donc des nanorugosités.

### 5.3. Études comparatives : corrosion et adhérence de la glace

Comme au chapitre précédent, avec le revêtement optimisé A, les échantillons d'aluminium gravés recouverts d'un film de silicone ont été évalués quant à leurs propriétés de résistance à la corrosion et quant à leur efficacité glaciophobe à réduire l'adhérence et l'accumulation de la glace.

#### 5.3.1. Évaluation des propriétés anticorrosion

Les propriétés anticorrosion ont été évaluées sur deux échantillons, nettoyés et le meilleur revêtement B superhydrophobe et confirmé par deux essais: celui de polarisation en DC et la mesure de l'impédance électrochimique en AC, comme au chapitre précédent

##### *Évaluation par polarisation*

La Figure 57 présente les courbes potentio-dynamiques obtenues avec les deux échantillons, celle de couleur rouge représentant l'échantillon d'aluminium nettoyé et celle de couleur noire le revêtement B superhydrophobe.

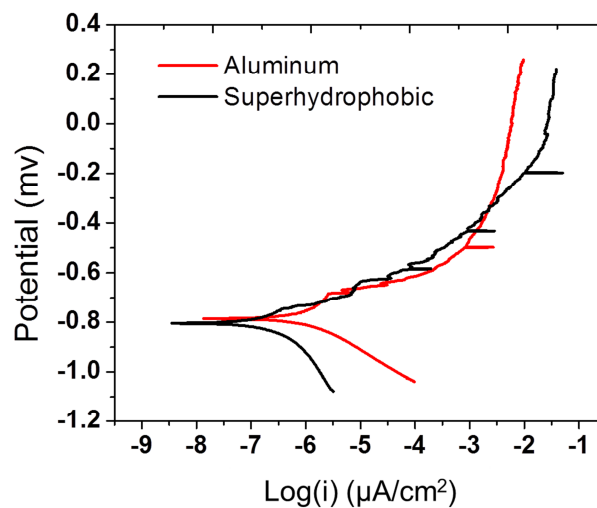


Figure 57 : Courbe de polarisation d'un échantillon d'aluminium tel que reçu (rouge) comparée à celle d'un échantillon d'aluminium gravé avec un film de silicone superhydrophobe (noir).



À partir de ces courbes, on a déterminé le courant et le potentiel de corrosion ( $I_{\text{corr}}$  et  $E_{\text{corr}}$ ) ainsi que la résistance à la polarisation ( $R_p$ ). Ces résultats sont colligés au Tableau 8 ci-après.

**Tableau 8 : Résultats des essais de polarisation.**

Échantillon	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}$ )	$R_p$ ( $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ )
<b>Aluminium nettoyé</b> <b>(CA : 75°)</b>	-786	485	$2.0 \pm 0.5$
<b>Aluminium gravé</b> <b>Superhydrophobe</b> <b>(CA : 154°)</b>	-800	0.122	$30.3 \pm 3$

Le potentiel de corrosion de l'aluminium nettoyé est de -800 mV. Pour le revêtement B superhydrophobe, son potentiel est légèrement augmenté à -786 mV. Même s'ils présentent sensiblement la même électronégativité, le courant de corrosion 0.122  $\mu\text{A}$  obtenu avec le revêtement B superhydrophobe est 300 fois moindres que celui de 485  $\mu\text{A}$  obtenu avec l'aluminium nettoyé. Ces résultats démontrent que le film de silicone superhydrophobe protège de façon efficace l'aluminium en surface en l'isolant électriquement du milieu corrosif et donc qu'il ne diminuera pas les propriétés anticorrosion.

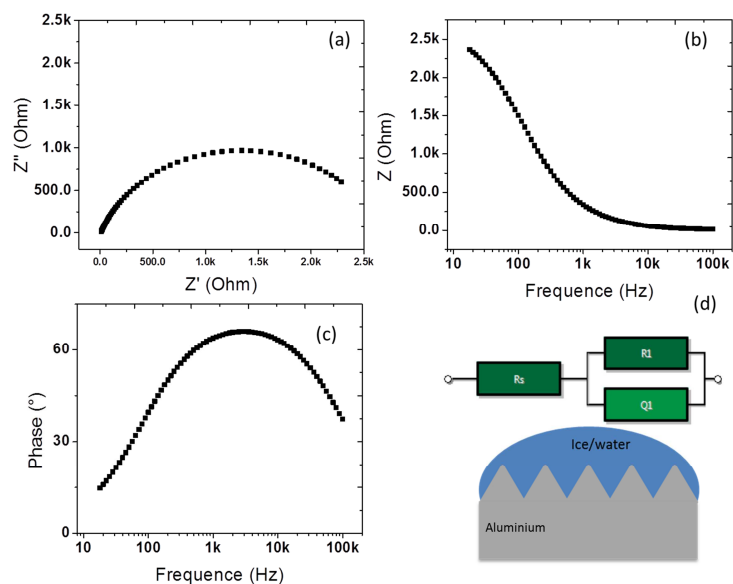
La résistance à la polarisation a été calculée en utilisant l'équation de Stern-Geary [80]. La valeur de  $30.3 \pm 3 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$  a été obtenue pour la résistance  $R_p$  pour l'échantillon d'aluminium superhydrophobe, soit une valeur 15 fois plus élevée que celle de  $2.0 \pm 0.5 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$  mesurée pour l'échantillon d'aluminium hydrophile. Cette augmentation de  $R_p$  est attribuable entre autres à la très faible conductivité électrique du film de silicone, superhydrophobe

### ***Évaluation par spectroscopie d'impédance électrochimique***

Des essais complémentaires anticorrosion ont été effectués par spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats de ces essais sont présentés aux Figure 58 et Figure 59, la première figure représentant d'aluminium non gravé et les seconds ceux l'échantillon gravé rendu superhydrophobe. Il convient de noter que les échelles des impédances  $Z''$  et  $Z'$  et de la résistance  $Z$  des graphiques de la Figure 59 sont différentes. Il en est de même pour les intervalles de fréquence du balayage, la fréquence maximale dans les diagrammes de Bode (b) et (c) étant limitée à 100 kHz à la Figure 58 et à 1 MHz à la Figure 59.

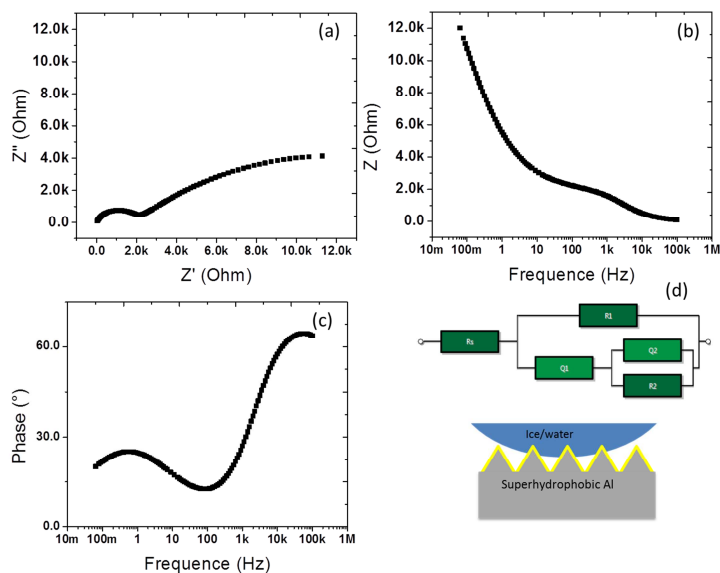
Pour la présentation des résultats, certaines des données expérimentales obtenues ont dû être réajustées de façon à être conformes aux modèles représentant des circuits électriques théoriques. Les procédures utilisées dans ces essais pour l'obtention des diagrammes ont déjà été détaillées au Chapitre 4 à la section 4.4.1. Ils ont été placés dans les mêmes positions que celles de leur présentation au Chapitre 3.

À la Figure 58 on peut voir les principaux résultats obtenus incluant les diagrammes de Nyquist et de Bode, le circuit électrique équivalent ainsi que la représentation de la nano et microrugosités superficielle de l'aluminium nettoyé.



**Figure 58 : Résultats eis de l'échantillon d'aluminium tel que reçu (a) Diagramme de Nyquist, (b) et (c) diagrammes de Bode et (d) circuit équivalent et représentation des micros et nanorugosités.**

Les mêmes graphiques sont présentés à la Figure 59 pour le revêtement B superhydrophobe.

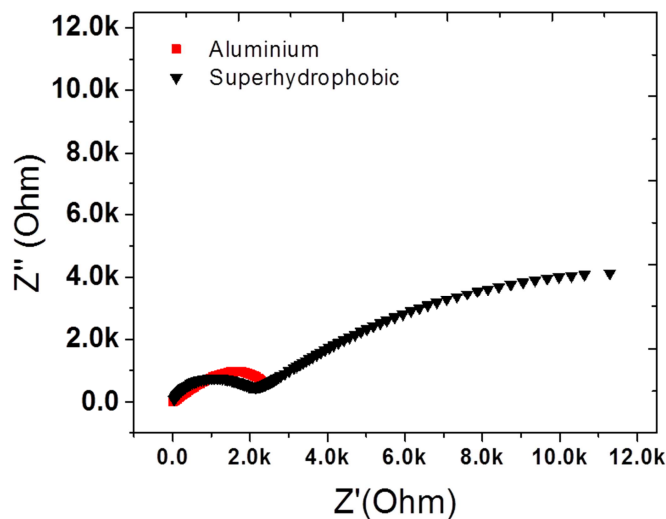


**Figure 59 : Résultats eis de l'aluminium gravé avec film superhydrophobe - (a) Diagramme de Nyquist, (b) et (c) diagrammes de Bode et (d) circuit équivalent et représentation des micros et nanorugosités.**

Le circuit électrique équivalent le plus simple représentant l'aluminium tel que reçu comprend une seule résistance avec en parallèle une capacitance CPE. L'ajustement des courbes a permis de déterminer à  $8.23 \Omega$  la valeur de la résistance de l'électrolyte ( $R_s$ ), à  $2.66 \text{ k}\Omega$  celle de la résistance superficielle  $R_1$ , et à  $0.800 \mu\text{F}$  celle de la capacitance ( $Q_1$ ) en parallèle. Le demi-cercle apparaissant dans le diagramme de Nyquist peut être interprété également comme représentatif d'un circuit constitué d'une résistance unique.

L'ajout d'un film superhydrophobe change l'allure des diagrammes ainsi que le type de circuit, en ajoutant une seconde résistance et une deuxième capacité. La résistance du film superhydrophobe est de  $20 \text{ k}\Omega$ , ce qui est 10 fois plus élevé que la valeur mesurée avec l'aluminium nettoyé non gravé. La résistance beaucoup plus élevée confirme les résultats obtenus précédemment dans l'essai de polarisation.

On peut comparer, à la Figure 60, les diagrammes de Nyquist obtenus avec les deux échantillons où les deux courbes sont superposées, mais présentées à la même échelle.



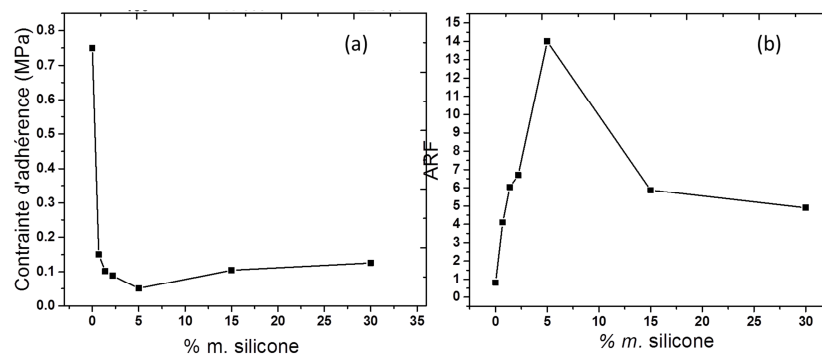
**Figure 60 : Diagramme de Nyquist de l'aluminium hydrophile comparé à celui de de l'aluminium gravé superhydrophobe.**

Cette présentation fait ressortir nettement les écarts dans les impédances  $Z'$  et  $Z''$ , la région représentative de l'échantillon d'aluminium superhydrophobe (en noir) étant environ

quatre fois plus étendue que celle couverte par le diagramme de l'aluminium nettoyé (en rouge). Ces augmentations des impédances montrent clairement l'effet du revêtement B superhydrophobe à limiter le courant de corrosion, donc conférant à l'échantillon d'aluminium une protection accrue en milieu salin.

### 5.3.2. Évaluation des propriétés glaciophobes

Comme avec le revêtement A, l'adhérence de la glace a été mesurée en centrifugeuse (CAT) sur des échantillons d'aluminium gravés et recouverts de films de différentes épaisseurs de silicone. Les résultats obtenus sont présentés à la Figure 61 en termes des contraintes d'adhérence mesurées en fonction des épaisseurs du film et du facteur de réduction de l'adhérence ARF représenté dans l'encadré



**Figure 61 : Contrainte d'adhérence de la glace l'aluminium gravé et recouvert d'un film de silicone à différentes épaisseurs fonction du % m. (b) montre le facteur de réduction de l'adhérence (ARF).**

Le maximum de l'adhérence valant  $0.75 \pm 0.11$  MPa l'échantillon d'aluminium gravé chimiquement sans film de silicone, pour un ARF de 0.8. Avec les échantillons d'aluminium gravé recouvert d'un film silicone d'épaisseur croissante, l'adhérence de la glace diminue progressivement pour atteindre une valeur minimale de  $0.05 \pm 0.01$  MPa à l'épaisseur optimale de 100 nm, correspondant à un ARF de 14.0. Une fois le minimum atteint, les valeurs de la contrainte en adhérence augmentent légèrement valant  $0.11 \pm 0.03$  MPa à 15%*m* (ARF de 5.9) et  $0.13 \pm 0.02$  MPa à 30%*m* (ARF de 4.9).

Dans la revue de la littérature des travaux effectués sur le sujet, on a trouvé un article publié par Momen et al. [55] où ces derniers ont développé un revêtement superhydrophobe présentant des propriétés glaciophobes constitué de nanoparticules agglomérées à l'intérieur d'un film d'un monomère de silicone. Avec le revêtement le plus hydrophobe ils ont obtenu un ARF de 4.8 avec le revêtement ce qui est plus petit que celui du revêtement B. Toutefois, les auteurs se sont limités à ne présenter que les résultats obtenus avec leur meilleur revêtement sans expliquer le mécanisme d'adhérence de la glace et l'effet de la quantité de nanoparticules dans leur revêtement sur la superhydrophobicité.

### 5.3.3. Efficacité à réduire la quantité de glace accumulée

L'efficacité à réduire la quantité de glace a été évaluée dans l'essai d'accumulation développé au LIMA décrit au Chapitre 3. Les angles de contact ainsi que les masses accumulées dans les trois essais répétés sur les cylindres collecteurs gravés préparés de façon à présenter trois états de surface, sans film de silicone, et recouvert d'un film à 5 % et 30 %m de silicone, sont présentés au Tableau 9.

**Tableau 9 : Masse de glace accumulée en condition d'embruns marins simulés à - 10 °C.**

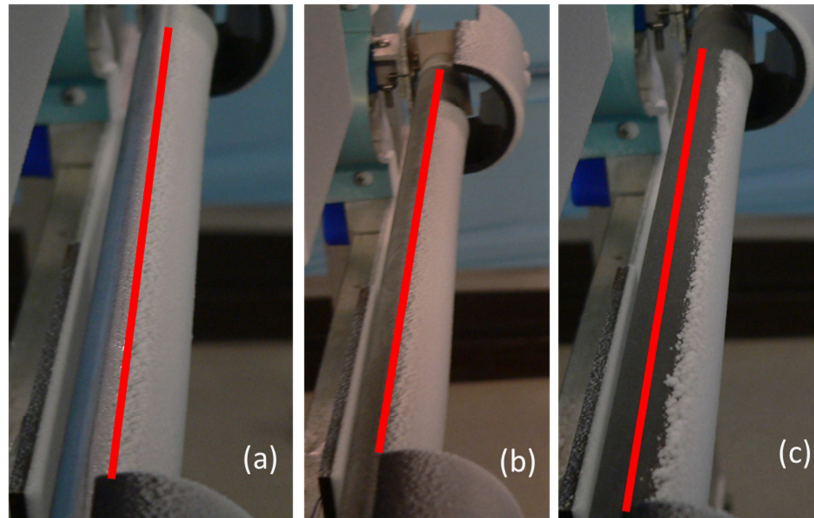
Surface	CA (°)	Masse accumulée (g)	% Différence	P selon la loi normale, comparé à Aluminium
Aluminium nettoyé	~75	26.2 ± 0.6	Référence-	-
Al gravé hydrophobe	108	25.6 ± 0.3	-2.3 %	0.42
Al gravé superhydrophobe	154	24.8 ± 0.2	-5.3 %	0.04*

Le cylindre d'aluminium nettoyé, avec un angle de contact 75°, a accumulé une masse moyenne de glace de 26.2 ± 0.6 g, chacune des valeurs obtenues étant distribuées

selon une loi normale. Le cylindre d'aluminium hydrophobe a accumulé en moyenne  $25.6 \pm 0.3$  g, soit une diminution de 2.3 %. par comparaison avec la masse moyenne accumulée sur la référence. Toutefois en appliquant le traitement statistique la probabilité de P est de 0.42, 42 % ou ce qui signifie que la valeur est statistiquement la même.

Pour sa part, pour le cylindre d'aluminium superhydrophobe, soit celui qui avec  $154^\circ$  d'angle contact, la masse moyenne de glace accumulée est diminuée à  $24.8 \text{ g} \pm 0.2$ , soit une diminution de 5.3 % par rapport à la masse moyenne sur le cylindre de référence. En effectuant un traitement statistique, on peut évaluer à 0.04 ou 4 % la probabilité P pour que la moyenne calculée appartienne l'ensemble des masses accumulées sur le cylindre de référence, à ce pourcentage on peut considérer qu'elle diffère.

La Figure 62 montre l'accrétion de givre déposée sur les trois cylindres d'aluminium photographiés au terme de l'exposition à l'embrun marin. Avec le cylindre d'aluminium nettoyé à la Figure 62 (a) le givre s'est formé sur plus de 50 % de la circonférence. Il en est de même la Figure 62 (b) montrant la glace formée sur le cylindre d'aluminium hydrophobe. Toutefois c'est sur le cylindre le plus hydrophobe montré à la Figure 62 (c) que le givre s'est accumulé différemment des deux autres, soit seulement sur environ 30 % de la circonférence. Les images montrent clairement que le revêtement B superhydrophobe a pour effet de réduire de 5 % la quantité de glace accumulée de glace et sa déposition représentant 30 % de l'enveloppe cylindrique.



**Figure 62 : Cylindres givrés sous embruns marins à -20 °C (a) aluminium nettoyé, (b) aluminium gravé hydrophobe, (c)aluminium gravé superhydrophobe.**

#### **5.4. Conclusions préliminaires**

Un revêtement B superhydrophobe, avec un angle de contact de  $154^\circ$ , reproduisant la texture superficielle de la feuille de lotus a été développé pour application sur l'aluminium. L'état de superhydrophobicité est attribuable à deux effets: celui des microrugosités superficielles créées par la gravure chimique, auquel s'ajoute celui des nanorugosités superficielles encore plus fines du film de silicone nanostructuré hydrophobe d'environ 100 nm d'épaisseur qui les recouvrent. D'une part de la résistance à la corrosion environ 10 plus grande obtenue en milieu marin.

Avec seulement les microrugosités hydrophiles on obtient un ARF de 0.8 alors qu'avec seulement avec les nanorugosités on obtient 4.8, alors qu'en superposant les nanorugosités aux microrugosités, on obtient un ARF de 14. Cet arrangement particulier favorise l'adsorption d'air à l'interface, diminuant la fraction solide en contact avec l'eau, confirmant l'effet lotus. Ce même arrangement permet de réduire la quantité de glace de 5%accumulée par comparaison celles du métal tel que reçu.



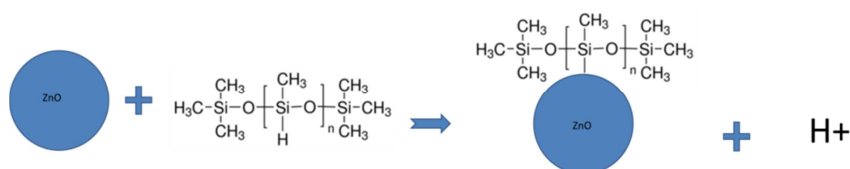
## **CHAPITRE 6 – REVÊTEMENT C : NANOCOMPOSITE DE SILICONE ET DE NANOPARTICULES HYDROPHOBE**

Ce chapitre décrit le travail effectué pour développer un troisième type de revêtement dont la microstructure contient des microrugosités et des nanorugosités reproduisant celles de la feuille de lotus superhydrophobe, qui ne se mouille pas. Le principal objectif visé est de déterminer si un revêtement superhydrophobe efficace à repousser l'eau, est efficace à diminuer l'adhérence et l'accumulation de la glace tout en adhérant bien au substrat. Ce nouveau revêtement a été élaboré suite au travail décrit aux Chapitres 4 et 5 où les deux premiers revêtements A et B superhydrophobes développés ont été évalués.

Ce qui distingue le nouveau revêtement des deux premiers, c'est tout d'abord que les microrugosités ne sont pas obtenues par arrachage ou par déposition de métaux et que ni les nanorugosités sont créés par recouvrement par un simple film de silicone hydrophobe, mais bien préparé en une seule étape lors l'application de la solution mère et applicable à n'importe lequel substrat. Les micros et les nanorugosités seront obtenues par la déposition de nanoparticules hydrophiles de ZnO, qui sont reconnues comme résistantes aux UV. Ces dernières ont été rendues hydrophobes en les enrobant polyméthylhydrosiloxane (PMHS). Un autre élément distinctif est également son mode particulier d'application où la solution mère de toluène incorpore le ZnO, le PMHS et du silicone en suspension est pulvérisée sur le substrat qui après évaporation du toluène polymérise sous forme d'une couche l'ordre de 5  $\mu\text{m}$  qui nécessite toutefois, pour bien adhérer au substrat l'application d'une couche d'apprêt constituée de silicone et de PMHS de 4  $\mu\text{m}$  d'épais. Le chapitre se divise en deux parties. La première décrit les différentes étapes réalisées pour optimiser le revêtement lorsqu'appliqué sur un échantillon, à savoir: trouver les concentrations de nanoparticules de ZnO, de PMHS et de silicone maximisant l'angle de contact et l'adhérence aux substrats. La deuxième partie présente les résultats obtenus dans les différents essais effectués pour caractériser le revêtement en corrosion, en adhérence et en accumulation de la glace comparativement aux substrats de référence.

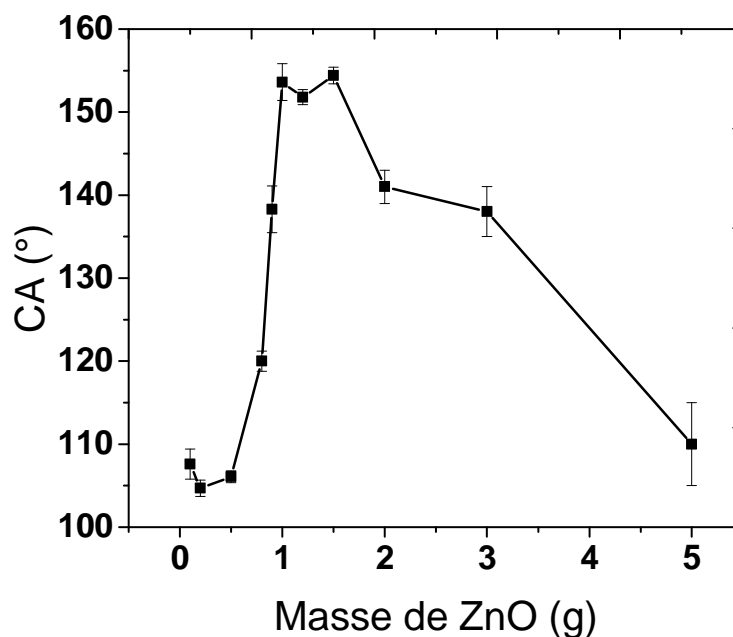
## 6.1. Obtention des nanoparticules hydrophobes.

La première étape a consisté à trouver les proportions optimales des nanoparticules de ZnO et de PMHS, i.e. permettant l'obtention du produit le plus hydrophobe, donc avec l'angle de contact maximal. Pour ce faire, on a préparé différentes solutions de 50 ml de toluène contenant 0.5 g de PMHS, dans lesquelles ont été ajoutées des nanoparticules de ZnO, à des masses variées entre 0.1 et 2 g. La Figure 63 montre la réaction chimique simplifiée du ZnO avec le monomère PMHS où le ce dernier réagi chimiquement avec et s'accroche au ZnO en remplaçant de l'ion  $H^+$ , qui est alors évacué sous forme gazeuse.



**Figure 63 : Réaction chimique du ZnO avec un monomère PMHS**

Le PMHS étant un polymère regroupant plusieurs mères ou unités, il possède plusieurs ions  $H^+$  qui peuvent être remplacés et ainsi accaparer des nanoparticules de ZnO cristalline de 100 nm. Ces solutions de 50 ml de toluène avec 0.5 g ou 1 % de PMHS contenant des concentrations en nanoparticules de ZnO variant entre 0 et 10 %, ont été laissé reposer pendant un minimum de 24 h avant d'être pulvérisées sur des échantillons d'aluminium. 24 h après l'application et l'évaporation du toluène, on obtient un film opaque blanc où le ZnO et le PMHS sont agglomérés; l'angle de contact est mesuré afin de déterminer son degré de mouillabilité. Les valeurs d'angles de contact mesurées sont présentées à la Figure 64 en fonction des quantités en gramme de nanoparticules de ZnO contenu dans la solution toluène et de PMHS



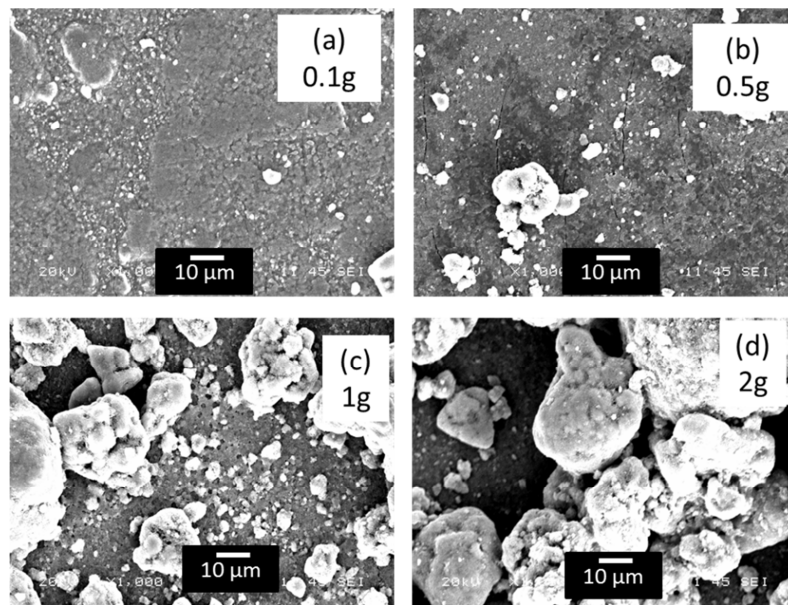
**Figure 64 : Variations de l'angle de contact observées en fonction de la masse de nanoparticules ZnO contenues dans la solution mère de toluène et de PMHS appliquée sur l'aluminium**

Pour les échantillons d'aluminium, on peut voir que l'angle de contact mesuré sur le dépôt constitué uniquement de PMHS, soit celui contenant 0 g de ZnO, est de 106°, sensiblement la même valeur que pour le silicone nanostructuré qui était de 108°. Pour moins de 0,5 g de nanoparticules de ZnO, correspondant à 50 %, le graphique montre peu d'effet, l'angle de contact restant du même ordre que celui du PMHS à l'état pur. Le peu d'effet observé s'explique par le fait que le volume ZnO contenu dans le dépôt est 5 fois moindre que celui du PMHS. Passé le seuil des 0,5 g l'angle de contact augmente très rapidement atteignant 120°, 138° et 153° avec 0,8, 0,9 et 1,0 g de ZnO respectivement. À 1,5 g de nanoparticules, l'angle de contact devient maximal pour ensuite revenir rapidement à la valeur de 110° atteinte pour la masse ajoutée de 5,0 g de ZnO. Toutefois la descente est beaucoup moins rapide que la montée. Cette diminution de l'angle de contact s'explique par le fait que pour des quantités de ZnO supérieures à 1,5 g, où elles représentent 75 % de la masse de 2,0 g du dépôt, les nanoparticules ne sont pas entièrement recouvertes de PMHS, le caractère hydrophile de ce dernier reprenant le dessus sur celui hydrophobe du PMHS.

Avec des échantillons d'acier au lieu d'aluminium où solutions de toluène contenant les mêmes concentrations de PMHS et de ZnO ont été appliquées et séchées dans les mêmes conditions, on obtient des valeurs d'angles de contact qui sont sensiblement les mêmes à  $\pm 1^\circ$ . Ces résultats démontrent que les caractéristiques de mouillabilité du produit nanostructuré de ZnO dans le PMHS déposé semblent être indépendantes du substrat sur lequel la solution mère est appliquée.

Cette première étape a permis: d'une part d'identifier à 1.0 g soit 30 %v. de nanoparticules de ZnO pour 0.5 g 70 %v. de PMHS pour le ratio optimal de la solution de base produisant un dépôt superhydrophobe, et d'autre part de démontrer que le produit nanostructuré présente le même caractère superhydrophobe, peu importe, qu'il soit déposé sur des échantillons d'acier et d'aluminium. Dans ce dernier cas, il y aurait toutefois lieu de s'assurer que le dépôt adhère aussi bien sur les deux métaux que le zinc électrodéposé sur l'acier et le film nanostructuré de silicone sur l'aluminium 6061 gravé chimiquement.

Afin d'observer comment les variations observées dans les mesures d'angle de contact précédemment montrées à la Figure 63 se traduisent en image, on a procédé à l'examen microscopique du produit composite obtenu, mais uniquement celui déposé sur les échantillons d'aluminium. La Figure 65 présente les microphotographies prises à 1000 X de grossissement avec un microscope SEM sur quatre échantillons d'aluminium recouverts du produit constitué de 0.5 g de PMHS additionné de 0.1, 0.5, 1 et 2 g de nanoparticules de ZnO, représentant 16.6, 50.0, 66.6, et 80 % respectivement de la masse dans la solution mère versus le PMHS.



**Figure 65 : Microphotographie à 1000X de grossissement de la couche de nanoparticules de ZnO agglomérées avec 0.5 g de PMHS. Masse de ZnO (a) 0.1 g , (b) 0.5 g , (c) 1 g et (d) 2 g.**

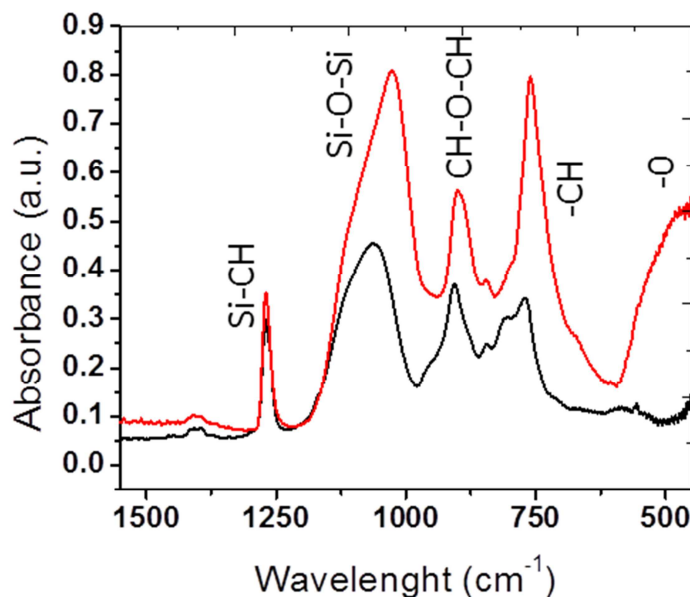
Les Figure 65 a et b présentent les microstructures obtenues lors de l'examen superficiel des produits composés de ZnO et de PMHS dans les rapports 1/5 et 1/1. À ces faibles ratios, les nanoparticules de ZnO sont toutes enduites de PMHS où ils forment de petits amas isolés dont les très faibles microrugosités, dont la valeur moyenne des hauteurs  $R_{rms}$  inférieure à 1.5  $\mu m$ , correspondant un fini superficiel lisse. Aux deux ratios plus élevés, tels que montrés aux Figure 65 c et d, où les quantités de nanoparticules de ZnO y représentent respectivement 2 et 4 fois celles du PMHS, les amas de nanoparticules agglomérés au PMHS qui y sont visibles constituent respectivement 45 et 75 % de la surface. Les parties où il n'y a pas d'amas sont constituées de PMHS n'ayant pas réagi avec le ZnO formant un film hydrophobe dont l'angle de contact est limité à 108 °.

Cette première étape a permis de choisir les proportions optimales permettant d'obtenir l'angle de contact le plus élevé sur une surface métallique. Elle permet aussi de valider qu'à ce ratio de 1 g de ZnO sur 0.5 g de PMHS, les nanoparticules sont complètement enduites de PMHS, ces dernières gardant alors des nanorugosités superficielles à l'échelle des nanoparticules (non visible sur les microphotographies SEM),

mais on suppose qu'elles se superposent aux microrugosités observables sur les microphotographies à 1000X de grossissement.

Une revue de la littérature à ce sujet a permis de répertorier plusieurs études antérieures impliquant l'utilisation de nanoparticules de ZnO hydrophiles où les chercheurs ont pu les rendre superhydrophobes en les enduisant de silane avec des ratios semblables aux nôtres [20, 31, 32]

On a procédé à l'analyse chimique des nanoparticules par absorption infrarouge. Cette analyse présente l'avantage d'être capable de caractériser le silane dans le dépôt, permettant alors de déterminer si les nanoparticules de ZnO initialement hydrophiles ont réagi avec de PMHS de façon à les rendre superhydrophobes. La Figure 66 présente les deux spectres obtenus : celui du bas étant caractéristique du PMHS, et celui du haut, des nanoparticules de ZnO recouvertes de PMHS.



**Figure 66 : Spectre infrarouge du PMHS (noir) et du dépôt composite ZnO -PMHS (rouge)**

La superposition des deux spectres montre clairement que l'on retrouve dans le dépôt composite de ZnO-PMHS les mêmes liaisons chimiques que celles observées dans le

silane à l'état pur, comme ceux du Si-CH à  $1261\text{ cm}^{-1}$ , du Si-O-Si à  $1100\text{ cm}^{-1}$ , du CH-O-CH à  $900\text{ cm}^{-1}$  et du CH à  $750\text{ cm}^{-1}$ . La liaison oxygène, un des deux éléments constitutifs des nanoparticules de ZnO, est l'unique différence dans les spectres observée à environ  $500\text{ cm}^{-1}$ .

Une nouvelle étape importante dans le développement de ce revêtement reste celle consistant à déterminer si le dépôt composite optimisé de 1 g de ZnO et 0.5 g de PMHS préparé dans les conditions optimales adhère bien à l'échantillon sur lequel la solution mère de toluène est appliquée. À cette fin l'adhérence du dépôt composite ZnO-PMHS optimisé à un échantillon d'aluminium a été évaluée dans l'essai d'arrachement en conformité avec la norme ASTM D3359 [96]. Les essais effectués de cette façon ont montré que le revêtement n'adhérait pas de façon satisfaisante. En effet plus 65 % du dépôt qui a pu être arraché de la surface de l'Al, obtenant alors la cote 0B dans l'échelle utilisée pour le classement. Pour en augmenter l'adhérence à un substrat et permettre d'accroître sa rigidité, on a développé une couche d'apprêt et optimisé le contenu en ZnO-PMHS dans une surcouche basée sur une matrice de silicone. En plus d'adhérer parfaitement à un substrat métallique avec la couche d'apprêt élaborée, elle devra être en mesure de réticuler la matrice de silicone contenant les nanoparticules de ZnO rendues superhydrophobes. L'élaboration de cette nouvelle couche d'apprêt sera le sujet de la prochaine section.

## 6.2. Élaboration de la couche d'apprêt

L'application d'une couche d'apprêt composée des trois différents monomères du silicone et du PMHS sur un échantillon est la méthode qui a été retenue pour rendre acceptable l'adhérence du revêtement décrit à la section précédente. Cette approche s'est révélée comme la plus intéressante, non seulement pour augmenter l'adhérence à un substrat métallique, mais aussi pour sa composition simple. Cette couche d'apprêt sera désignée «T70», dans la suite du chapitre. Pour son élaboration, on s'est basé sur l'expérience acquise lors de l'élaboration des deux premiers revêtements A et B. La nouvelle

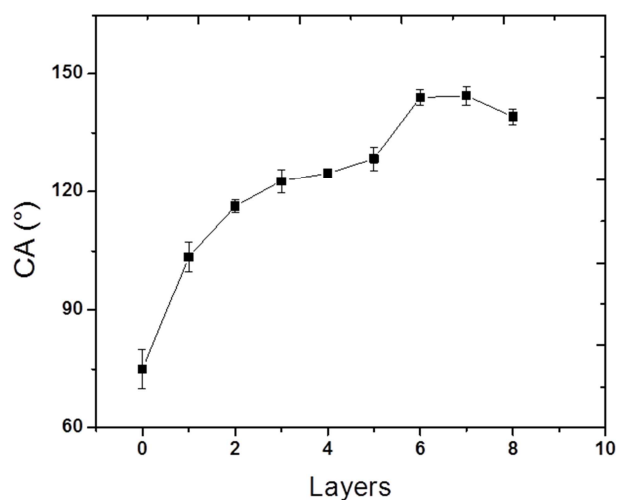
couche d'apprêt été à partir d'un mélange de 50 ml toluène contenant en suspension des monomères de silicone identiques à ceux déjà utilisés et des monomères de PMHS.

#### **6.2.1. Détermination de l'épaisseur optimale de la couche d'apprêt.**

Pour cette détermination, le mélange de toluène, de silicone et de PMHS a été appliqué à l'aide d'une centrifugeuse, cette dernière présentant l'avantage de produire un film 6 fois plus mince qu'avec la pulvérisation. Un autre avantage est celui de faire évaporer plus rapidement le toluène faisant en sorte que la copolymérisation des mères de silicone et de PMHS est beaucoup plus rapide. Un intervalle de deux minutes a été alloué entre chaque projection. Le temps d'application des huit couches est de 16 minutes. Après l'application la couche d'apprêt est laissée sécher pendant 24 h à la température ambiante où la copolymérisation est terminée. On obtient alors un produit solide possédant une bonne rigidité et une bonne adhérence à l'aluminium.

Le premier paramètre qui a été déterminé lors de l'élaboration de la couche d'apprêt est la mouillabilité, cette dernière étant évaluée à partir des mesures de l'angle de contact. La Figure 67 montre l'augmentation observée dans les valeurs d'angle de contact mesurées en fonction du nombre de couches déposées à chaque projection centrifuge avec le mélange de la solution de départ T70 contenant en suspension 2%<sub>m</sub> de mères de silicone et 0.2 % mères de PMHS.

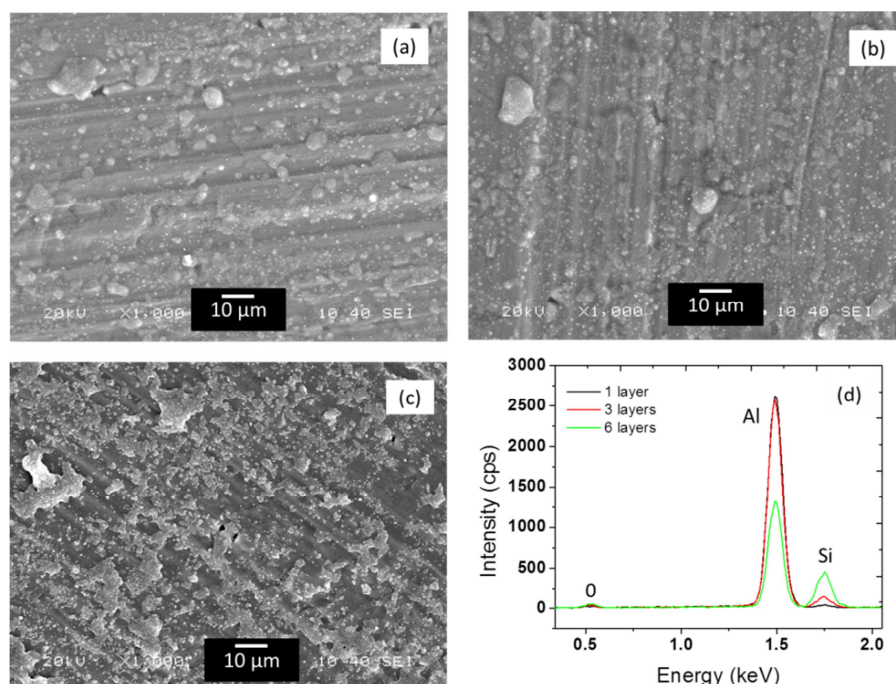




**Figure 67 : Augmentation de l'angle de contact (CA) sur l'aluminium en fonction du nombre de projections par centrifugeuse de la solution mère T70**

Le premier point d'environ  $75 \pm 5^\circ$  de la courbe est la valeur attendue pour l'aluminium nettoyé. Après la première projection, l'angle de contact de la couche augmente à  $104 \pm 4^\circ$ . L'ajout consécutif de six nouvelles projections fait grimper l'angle de contact à une valeur maximale de  $144 \pm 3^\circ$ . Passé ce maximum l'angle de contact reste stable à  $144^\circ$  avec sept projections pour se stabiliser vers  $140^\circ$  avec huit autres. L'épaisseur de la couche mesurée par ultrasons est de 4600 nm. On peut donc conclure que la couche d'apprêt est hydrophobe, mais pas superhydrophobe.

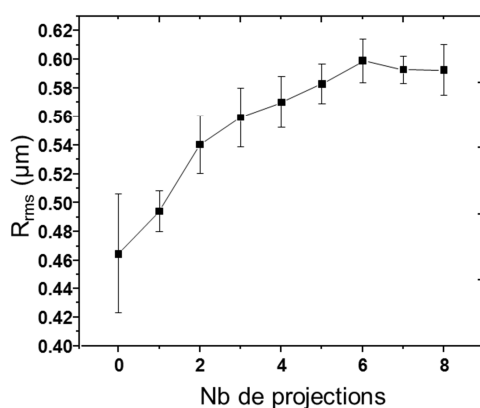
Afin d'observer comment l'augmentation de l'angle de contact se traduit dans la microstructure, on a procédé à l'examen microscopique de la sous-couche formée par la projection successive d'une, trois et six couches de la solution mère de la microstructure d'aluminium. Les microphotographies SEM sont présentées à la Figure 68



**Figure 68 : Microphotographie SEM à un grossissement de 1000X de la sous-couche polymérisée après la projection de (a) 1 couche, (b) 3 couches et (c) 6 couches de la solution mère T70. (d) Spectres EDX des substrats enduits de 1, 3 et 6 couches.**

Après la première projection de la solution mère, on constate que le film est transparent. On y distingue les mêmes stries de laminage que sur l'aluminium seulement nettoyé, restant apparentes même après six projections. On y voit des microparticules de silicone polymérisé de l'ordre de 2 à 5 μm. Le nombre de particules augmente avec le nombre de projections, le film devenant alors de plus en plus opaque. Après six projections l'épaisseur de la couche d'apprêt obtenue après six projections est de 4600 nm tel que mesuré à l'aide à l'appareil ultrasonique, ce qui correspond à environ 750 nm par projection. Le graphique en bas à droite présenté à la Figure 68 (d) correspond aux spectres EDX obtenus avec les trois mêmes échantillons. Ces derniers permettent d'identifier trois éléments : l'aluminium à 1.5 keV, et les deux éléments entrant dans la composition de la couche d'apprêt : le silicium à 1.75 keV et finalement l'oxygène à 0.5 keV. Avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'apprêt l'intensité du pic silicium, élément présent dans le silicone et dans le silane, augmente. Enfin la disparition du pic de l'aluminium avec le nombre croissant de projections, indique qu'il est parfaitement recouvert.

L'augmentation de l'angle de contact peut s'expliquer à partir des états de surfaces observées sur les images SEM. Ces dernières semblent montrer que les nanorugosités augmentent à mesure que le nombre de projections augmente. Toutefois, le meilleur moyen de confirmer l'ordre de grandeur des rugosités reste la mesure des  $R_{rms}$ . La Figure 69 montre une augmentation des  $R_{rms}$  en fonction de l'épaisseur de la couche d'apprêt du mélange T70.

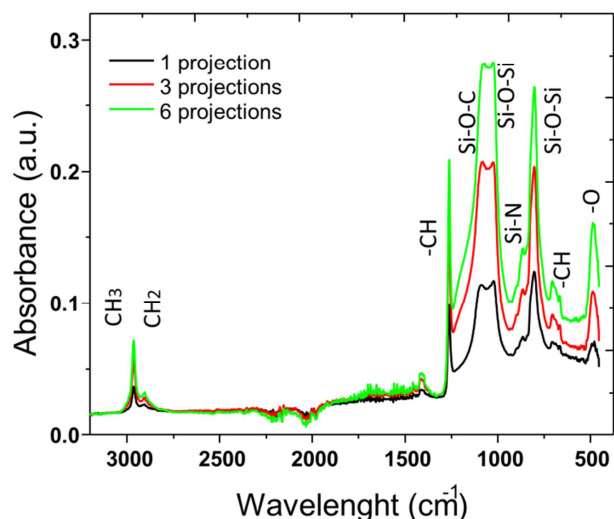


**Figure 69 : Augmentation des  $R_{rms}$  en fonction de l'épaisseur de la couche d'apprêt obtenu à partir du mélange T70.**

La valeur initiale de  $R_{rms}$  d'environ 0.46 μm mesurée est celle de l'aluminium seulement nettoyé. Avec l'ajout d'une couche d'apprêt obtenue après une projection, elle augmente à 0.49 μm. Après l'ajout successif de six projections les  $R_{rms}$  augmentent pour atteindre un maximum de 0.600 μm. Passé ce maximum les valeurs de  $R_{rms}$  se stabilisent un peu en bas de 0.6 μm. La courbe des  $R_{rms}$  de la Figure 69 présente exactement la même allure que la courbe des CA à la Figure 67. Ceci corrobore que l'angle de contact augmente avec l'augmentation de la rugosité. Les valeurs maximales de CA et de  $R_{rms}$  étant observée pour le même nombre de six projections.

En complément de l'analyse effectuée par spectroscopie X, on a procédé à l'analyse chimique des couches d'apprêt par absorption IR. La Figure 70 montre les spectres en absorption IR des couches polymérisées au terme de la d'une, trois et six projections de la

solution mère T70 considérant que l'épaisseur du film varie de 750 nm pour 1 projection, 2300 nm pour trois projections et 4600 nm pour six projections.



**Figure 70 : Analyse chimique par absorption IR de la couche d'apprêt formée sur l'aluminium en fonction du nombre de projections.**

Le silicone utilisé est identique à celui des deux revêtements décrits précédemment, sa composition chimique restant alors la même, avec majoritairement trois monomères : le triméthoxyméthylsilane, le hexaméthylcyclotetrasiloxane et l'octaméthylcyclotetrasiloxane, les liaisons étant celles déjà identifiées dans les films de silicones développées aux Chapitres 4 et 5. On ne peut toutefois différencier les liaisons qui se retrouvent à la fois dans le silicone et le PMHS. L'analyse de ces spectres montre que l'intensité des pics est proportionnelle à la quantité de silicone.

Suite à cette optimisation, l'épaisseur de 4600 nm est retenue et est celle obtenue après six projections de la solution mère. Pour les prochains revêtements, la couche d'apprêt ne sera pas appliquée par enduction centrifuge, restreignant la surface couverte de l'échantillon. Elle sera appliquée par une seule pulvérisation de la même solution mère T70. Cette présente les mêmes caractéristiques d'angle de contact et de  $R_{rms}$ .

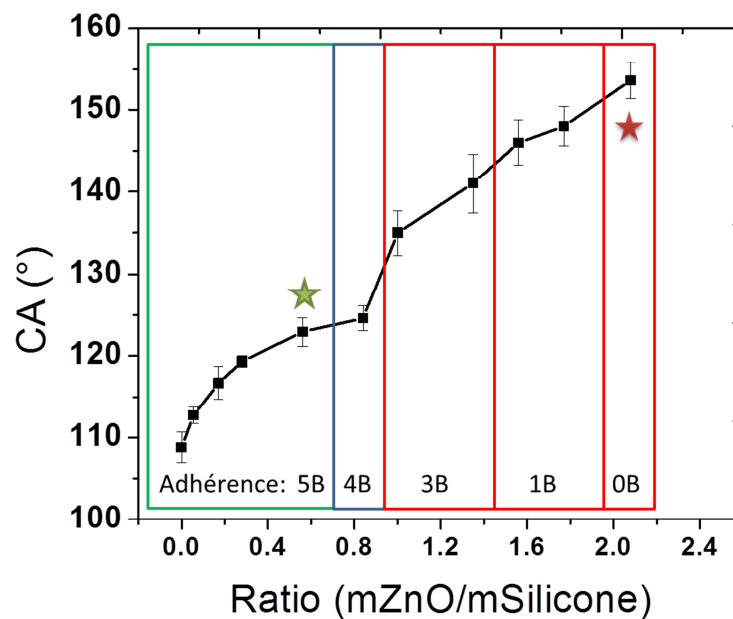
### **6.3. Maximisation de l'adhérence du revêtement nanocomposite.**

On a vu que le revêtement initial constitué de ZnO et de PMHS, tel décrit à la section 6.1 s'est révélé friable et n'adhérait que très faiblement à l'aluminium. Afin d'en augmenter l'adhérence, différentes masses de nanoparticules ZnO-PMHS ont été mélangées à 50 ml de toluène avec 5%*m.* de silicone. Cette nouvelle solution mère modifiée a été appliquée directement sur la couche d'apprêt nanostructurée telle qu'optimisée à la section précédente.

À l'étape de l'optimisation de l'adhérence du revêtement l'aluminium recouvert de la couche d'apprêt, on a fait varier les masses de nanoparticules de ZnO-PMHS dans un mélange de silicone à 5 %*m.*

On s'est alors rendu compte que l'angle de contact mesuré augmentait à mesure que le contenu en nanoparticules ZnO-PMHS augmentait. Parallèlement à ces mesures d'angle de contact, on a quantifié la mesure de l'adhérence à l'aluminium des revêtements en conformité avec la norme ASTM déjà expliquée à la section précédente.

On peut voir à la Figure 71 l'effet sur les valeurs d'angle de contact et d'adhérence tels que mesurées sur les variantes des revêtements C préparés de façon à présenter des rapports massiques entre 0 et 2.2 de ZnO-PMHS et de silicone, la masse de ce dernier est maintenue constante à 2.5 g.



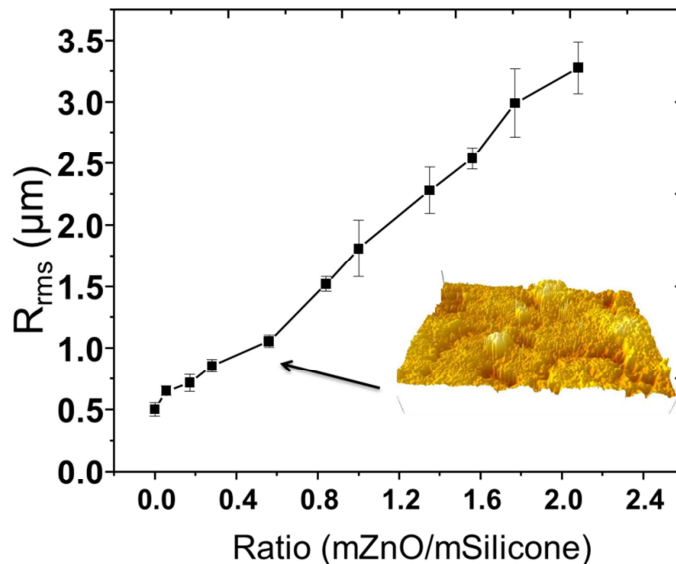
**Figure 71 : Adhérence et angle de contact du revêtement ZnO PMHS-Silicone sur la couche d'apprêt T70 en fonction du ratio massique ZnO-PMHS /silicone.**

Pour le ratio massique de 0 : 1 correspondant à 0 % de nanoparticules de ZnO-PMHS, la valeur de l'angle de contact est de 108°, soit la valeur attendue pour un film nanostructuré de silicone. Pour sa part, le revêtement de silicone adhère très fortement (5B) à l'aluminium. Entre le ratio nul et 2.1, la valeur de l'angle de contact augmente linéairement à partir de 108° avec 0 % de ZnO-PMHS pour atteindre la valeur maximale de  $154 \pm 2^\circ$  avec le ratio de 2.1 correspondant à 44 % de nanoparticules. Comme observée à la section précédente, la cote 0B telle qu'attribuée par la méthode d'arrachement à l'adhérence du revêtement contenant 44 % de nanoparticules de ZnO-PMHS est trop faible pour que le produit soit acceptable.

Toutefois en diminuant le ratio massique de nanoparticules, l'adhérence augmente graduellement pour obtenir la cote maximale 5B à un ratio massique de 0.6, soit lorsque le revêtement contient 1.5 g de nanoparticules de ZnO-PMHS pour 2.5 g de silicone. On considère qu'à ce ratio, identifiable sur la Figure 71 par l'étoile verte, le revêtement adhère

parfaitement même s'il ne peut être classé comme superhydrophobe en raison de la valeur insuffisante de  $123 \pm 2^\circ$  pour l'angle de contact.

Afin de trouver la relation existant entre la mouillabilité et les textures en surface, on a mesuré la rugosité moyenne  $R_{rms}$  des mêmes échantillons d'aluminium que ceux analysés à la figure précédente, recouverts des variantes des revêtements C. Les valeurs moyennes des valeurs moyennes de  $R_{rms}$  correspondant à la hauteur des microrugosités observables en microscopie SEM sont présentées, à la Figure 72 en fonction du ratio massique ZnO-PMHS / silicone.



**Figure 72 : Microrugosité  $R_{rms}$  des revêtements C à différents ratios massiques ZnO-PMHS /Silicone appliqués sur la couche d'apprêt T70.**

Pour le ratio nul correspondant à 0 g de nanoparticules et 100 % de silicone, la valeur de  $0.5 \mu\text{m}$  pour  $R_{rms}$  indique une surface nanostructurée. À mesure que le ratio ZnO-PMHS /silicone augmente, la valeur de  $R_{rms}$  croît linéairement pour atteindre  $3.25 \mu\text{m}$  avec le revêtement contenant 67 % de ZnO-PMHS (ratio massique de 2.1). Sur la base ces résultats à la figure précédente, l'échantillon recouvert de ce revêtement optimisé présente des microrugosités  $R_{rms}$  de  $1 \mu\text{m}$  est celui qui possède l'adhérence à l'aluminium la plus

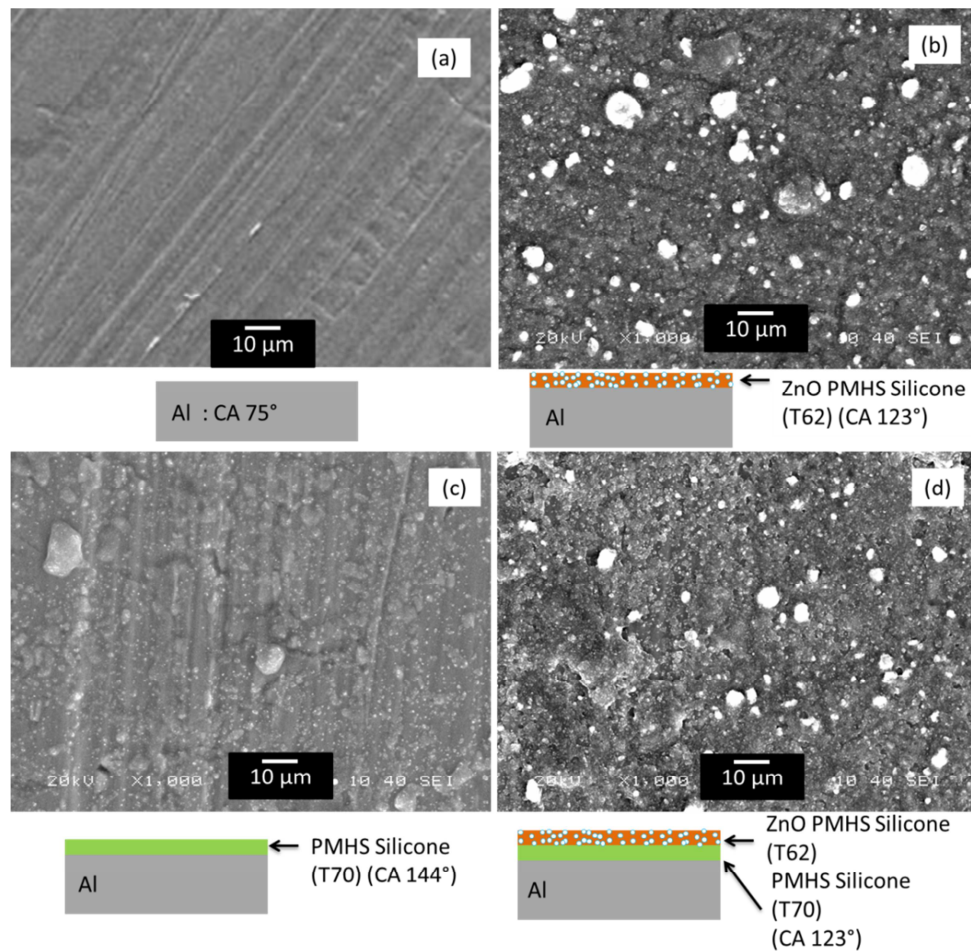
élevée. On a obtenu des résultats similaires avec des nanoparticules de ZnO recouvertes d'acide stéarique, un produit qui comme le silane PMHS possède une très grande hydrophobicité qui est transférée aux nanoparticules de ZnO. Dans l'article publié là-dessus [20] au lieu du toluène comme solvant qui va en s'évaporant constituer le revêtement, on a utilisé comme solution de départ un liquide époxy où on a fait varier la quantité de nanoparticules emprisonnées dans la couche. On a observé avec le revêtement obtenu la même dépendance que celle observée entre CA et le  $R_{rms}$  et la quantité de nanoparticules. En effet, à mesure qu'elles augmentent dans le polymère, elles font augmenter les microrugosités superficielles et conséquemment l'angle de contact.

Cette solution optimisée avec l'adhérence maximale sera désignée T62, alors que le revêtement optimal appliqué sur la couche d'apprêt sera désigné comme étant T70+T62.

#### **6.4. Études comparatives : corrosion et adhérence de la glace**

Une fois l'adhérence au substrat optimisée en fonction du ratio massique, l'étape suivante est celle de l'évaluation des variantes par rapport à l'efficacité glaciophobe tout en conservant son efficacité anticorrosion sur échantillon d'aluminium. Avant de procéder à cette évaluation, le substrat de base ainsi que trois variantes du revêtement C ont d'abord été examinés en microscopie SEM de façon à caractériser leur état de surface. Les microphotographies SEM obtenues de chaque échantillon sont présentées à la Figure 73 à un grossissement de 1000X.









**Figure 73 : Microphotographies SEM à 1000X de grossissement des échantillons d'aluminium évalués quant aux propriétés anticorrosion et caractère glaciophobe. Au bas de chaque image une représentation schématique des variantes du revêtement.**

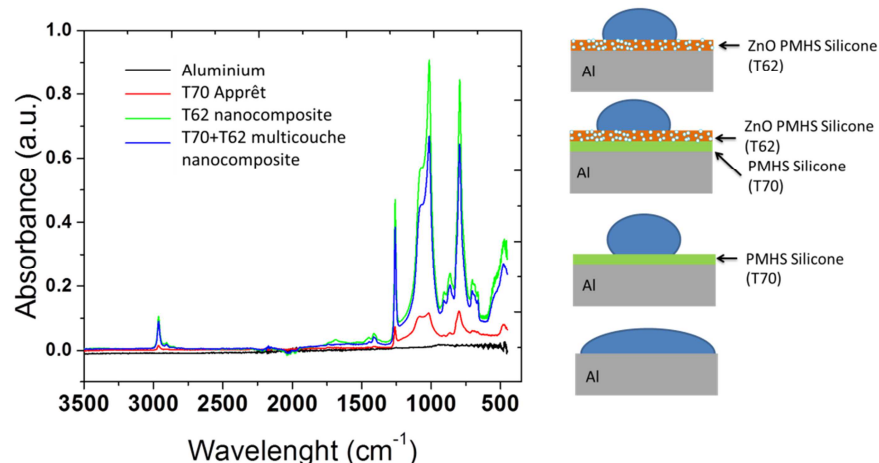
La Figure 73 (a) représente la microstructure de l'échantillon d'aluminium nettoyé possédant un angle de contact d'environ 75°, où on peut observer de longues stries unidirectionnelles produites lors de sa mise en forme. La Figure 73(b) montre la microstructure du revêtement nanocomposite de désignation T62, ayant un ratio de 0.6, appliqué directement à l'aluminium sans la couche d'apprêt, ce dernier adhérant à l'aluminium. Le film d'environ 3.4 µm d'épaisseur confère un angle de contact de 123° au substrat d'aluminium. On peut y voir les nanoparticules de ZnO-PMHS agglomérées en amas de 1 à 5 microns, ces derniers couvrant environ 20 % de la surface, le 80 % restant étant constitué de silicone. La Figure 73(c) correspond pour sa part à la microstructure observée

avec l'échantillon d'aluminium recouvert de la couche d'apprêt (désignation T70) spécialement développé comme support au revêtement nanocomposite (de désignation T62) pour en augmenter l'adhérence à l'aluminium. La couche d'apprêt visible à la Figure 73 (c), ayant un angle de contact de  $144^{\circ}$  est celle transparente, nanostructurée contenant du silicone copolymérisé avec le PMHS. On peut y distinguer, en plus des stries existantes en surface de l'aluminium nettoyé, les nanorugosités superficielles du produit laissées après l'évaporation du toluène ainsi que des amas de silicone. Enfin, la microstructure visible à la Figure 73 (d) est celle de l'échantillon d'aluminium recouvert du troisième revêtement nanocomposite de ZnO-PMHS/Silicone optimisé T62 tel qu'appliqué sur la couche d'apprêt T70, ce dernier offrant l'avantage d'adhérer fortement à l'aluminium avec toutefois angle de contact réduit à  $123^{\circ}$ . La microstructure hétérogène observée est très semblable à celle de la Figure 73(b), les seules différences étant la plus petite fraction (15 %) d'amas de ZnO-PMHS/Silicone et leur plus petit diamètre (1-4  $\mu\text{m}$ ). Les propriétés des revêtements évalués dans l'étude comparative sont aussi présentées au Tableau 10.

**Tableau 10 : Propriétés des films évalués de façon comparative.**

Conditions	Schéma	$R_{rms}$ ( $\mu m$ )	Épaisseur du film ( $\mu m$ )	CA (°)
Al nettoyé hydrophile		0.5	0	75
T62		1.0	3.4	123
T70		0.6	5.4	144
T70 +T62		1.0	9.4	123

La composition chimique des trois variantes du revêtement et le substrat d'aluminium a été déterminée à partir de leurs spectres d'absorption FTIR sont présentés à la Figure 74. À droite du graphique on peut les représentations schématiques des trois variantes nano et microrugosités superficielles comparées à l'aluminium ainsi que leur effet attendu sur l'angle de contact.

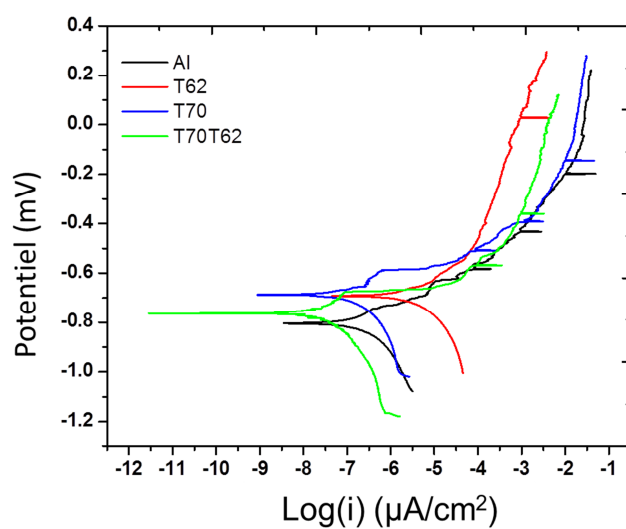


**Figure 74 : Spectre FTIR des quatre échantillons décrits à la figure précédente, leur représentation schématique nano et microrugosités et de leur effet sur la forme de la goutte d'eau.**

Comme on peut s'y attendre, la ligne du bas représentant le spectre de l'aluminium ne présente aucun pic, ce qui indique bien l'absence de tout revêtement. À l'opposé, avec les trois autres spectres présentés, on y distingue les pics caractéristiques du silicone et du PMHS, comme dans le cas des revêtements A et B des Chapitres 4 et 5, mais à différentes intensités, ces dernières augmentant proportionnellement avec leur contenu en nanoparticules. Les deux pics visibles à  $500\text{ cm}^{-1}$  sont ceux produits par le ZnO que contiennent les deux revêtements de désignation T62 appliqués avec ou sans couche d'apprêt.

#### 6.4.1. Évaluation des propriétés anticorrosion





Le degré de résistance à la corrosion de l'aluminium enduit des revêtements C a été évalué à l'aide des mêmes méthodes que celles utilisées avec les deux premiers revêtements soit en mesurant : 1. la tension de polarisation les positionnant dans l'échelle d'électronégativité, 2. l'impédance électrochimique en courant alternatif de fréquences variables. La Figure 75 montre les courbes de polarisation obtenues, à partir desquelles les paramètres caractérisant les propriétés anticorrosion ont pu être déterminés, soit le potentiel galvanique  $E_{\text{corr}}$  en volt, le courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$  en mA et la résistance  $R_p$  en kOhm.



**Figure 75 : Courbes de polarisation des quatre échantillons de la Figure 73.**

Les valeurs déterminées pour chacun des paramètres sont détaillées au Tableau 11 ci-après

**Tableau 11 : Sommaire des résultats des tests de polarisation des quatre échantillons.**

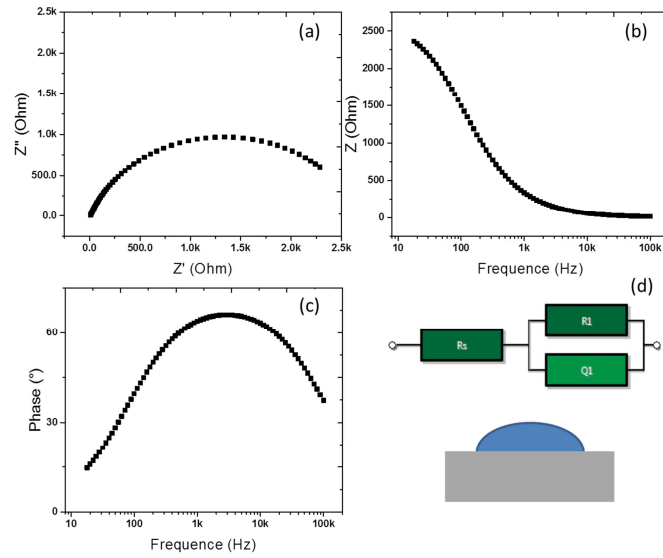
Échantillons	Schéma	Ecorr. (mV)	Icorr (μA)	Rp (kΩ.cm <sup>2</sup> )
Al nettoyé		-800	500	2.0
T62		-695	1.6	10.5
T70		-690	0.587	230.0
T70 + T62		-765	0.018	966.0

Pour l'échantillon d'aluminium nettoyé, i.e sans revêtement on a obtenu les résultats suivants:  $I_{corr} = 500 \mu A$ , et  $R_p = 2 k\Omega.cm^2$ ,  $E_{corr} = -800 mV$ . Pour l'échantillon recouvert de T62, les nanoparticules de ZnO-PMHS-silicone qu'il contient ont pour effet de diminuer  $I_{corr}$  de 500 % à  $1.6 \mu A$  et d'augmenter la valeur de  $R_p$  à  $10.5 k\Omega.cm^2$ , qui se trouve alors multiplié par 5. Pour l'échantillon recouvert de T70 où l'aluminium est seulement recouvert de la couche d'apprêt, les nanoparticules de PMHS-silicone sans ZnO ont pour effet de réduire encore davantage  $I_{corr}$  à  $0.587 \mu A$ , soit une valeur 500 000 fois moindre, et d'augmenter  $R_p$  à  $230 k\Omega.cm^2$  étant alors multiplié par un peu plus de 100, Avec le troisième variante désigné T62 appliqué sur la couche d'apprêt désigné T70, optimisé à une hydrophobicité moindre, mais maximisant l'adhérence à l'aluminium, on obtient les meilleurs résultats, avec  $I_{corr}$  diminué à  $.018 \mu A$  (1 000 000 fois moins) et  $R_p$  augmenté à  $966 k\Omega.cm^2$  (500 fois plus).

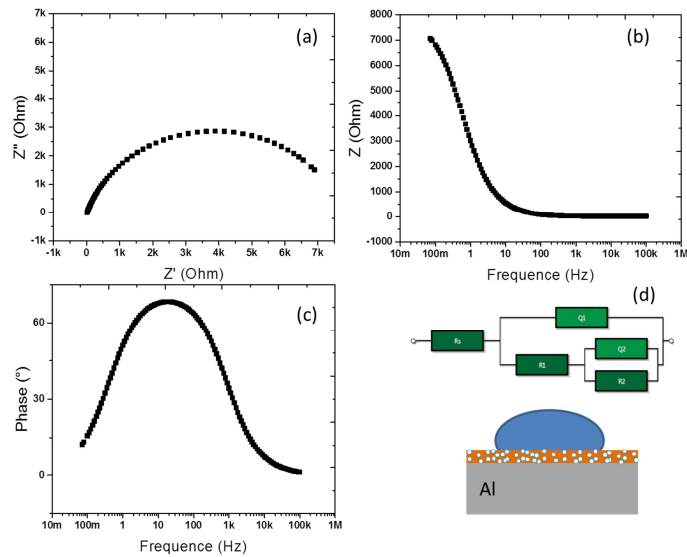
L'utilisation d'une substance ayant une faible conductivité électrique et ayant des propriétés hydrophobes permet l'isolation de la surface du milieu corrosif [21]. En effet, plus la résistance à la polarisation sera élevée, meilleure sera la protection contre la corrosion. Dans le cas présent, l'utilisation d'une couche d'apprêt montre que la protection anticorrosion du polymère est multipliée par 500 fois. .

De façon à confirmer davantage les propriétés anticorrosion, le substrat et les variantes ont été soumis à des essais de spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats obtenus dans ces essais sont représentés aux Figure 76, Figure 77, Figure 78 et Figure 79 dans le même format et avec les trois diagrammes déjà obtenus avec deux premiers revêtements. La Figure 76 (a) montre le diagramme de Nyquist de l'échantillon d'aluminium tel que reçu, ce dernier identifiant le circuit électrique équivalent à une résistance unique de  $2.6 k\Omega.cm^2$ . Les diagrammes visibles à la Figure 77 correspondent à l'échantillon d'aluminium recouvert du troisième revêtement non optimisé (T62), où la résistance du circuit équivalent est augmentée passant de 2.6 à  $8 k\Omega.cm^2$ . Ce revêtement n'offre toutefois pas autant de protection que la couche d'apprêt (T70) seule dont les résultats sont présentés à la Figure 78 et où la résistance circuit équivalent atteint  $20 k\Omega.cm^2$ .

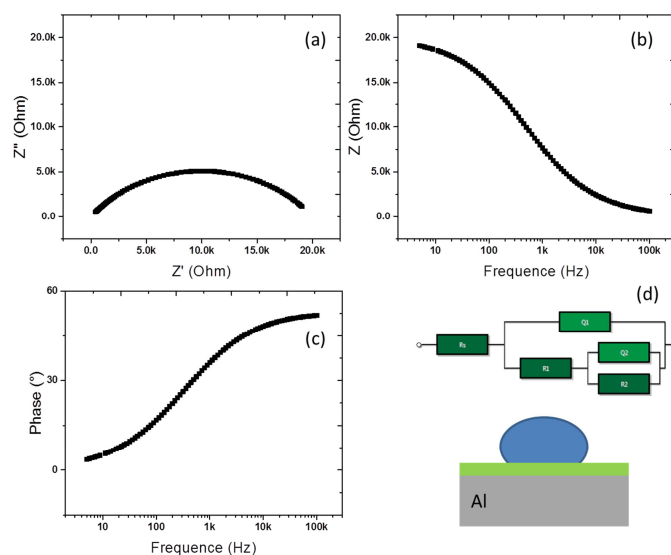
Enfin à la Figure 79, représentative du revêtement T62 optimisé appliqué sur la sous-couche d'apprêt T70, le circuit électrique reste le même, mais sa résistance atteint la valeur maximale de  $28 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ .



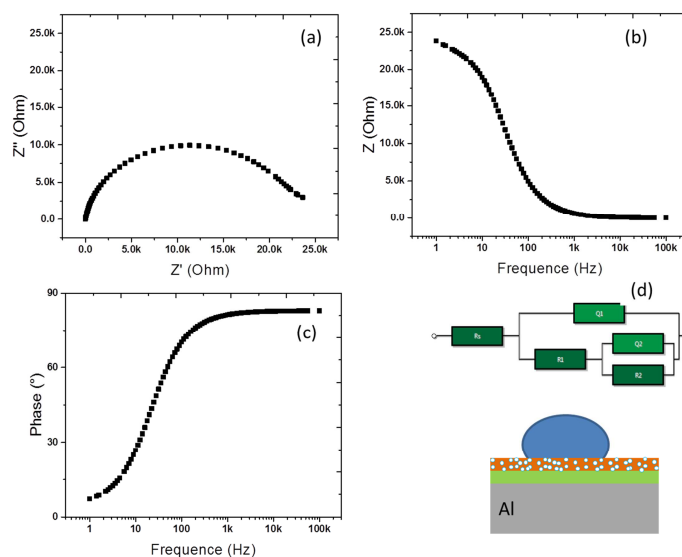
**Figure 76 : Résultats EIS de l'échantillon d'aluminium tel que reçu (a) Diagramme de Nyquist, (b) et (c) diagrammes de Bode et (d) le circuit équivalent et représentation schématique de la microrugosité superficielle.**



**Figure 77 : Résultats EIS de l'échantillon d'aluminium avec revêtement superhydrophobe désigné T62 apprêts: (a) Diagramme de Nyquist, (b) et (c) diagrammes de Bode et (d) le circuit équivalent et une représentation de la surface.**



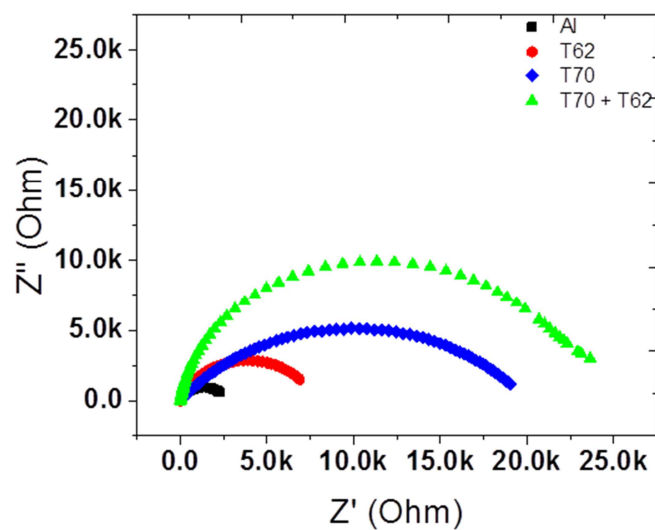
**Figure 78 : Résultats EIS de l'échantillon d'aluminium enduit du la sous-couche d'apprêt désigné T70 : (a) Diagramme de Nyquist, (b) et (c) diagrammes de Bode et (d) le circuit équivalent et une représentation de la surface**





**Figure 79 : Résultats EIS de l'échantillon d'aluminium du troisième revêtement désigné T62 avec sous-couche T70 : (a) Diagramme de Nyquist, (b) et (c) diagrammes de Bode et (d) le circuit équivalent et une représentation de la surface.**

Il est possible de les comparer les résistances ohmiques des revêtements à celui de l'échantillon d'aluminium tel que reçu en traçant sur un seul graphique les diagrammes de Nyquist, tel que présenté à la Figure 80.



**Figure 80 : Superposition des diagrammes de Nyquist des quatre échantillons.**

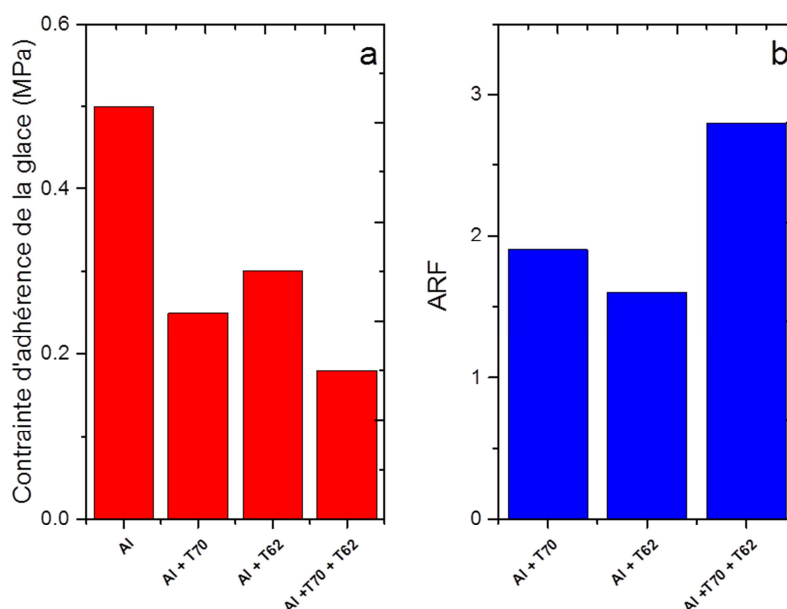
Considérant les valeurs élevées des résistances ohmiques avec les échantillons recouverts des trois variantes du revêtement C, ces derniers démontrent clairement leur efficacité à augmenter la résistance à la corrosion de l'aluminium immergé dans un milieu simulant l'eau de mer. Avec la variante T62, l'aluminium est protégé efficacement, mais de façon beaucoup moindre que lorsqu'elle est utilisée avec la couche d'apprêt T70. Au terme de l'évaluation des propriétés anticorrosion des échantillons, il est possible d'identifier le troisième revêtement désigné T70+T62 est celui qui protège le plus efficacement l'aluminium contre la corrosion.

#### 6.4.2. Évaluation des propriétés glaciophobes

Comme dans le cas des deux premiers revêtements (A et B) décrits aux Chapitres 4 et 5, la dernière étape a consisté à évaluer les propriétés glaciophobes des trois variantes du

revêtement C, comparativement à l'aluminium. Cette évaluation est celle de l'essai d'adhérence effectué en centrifugeuse CAT et celle d'accumulation sous embruns marins, qui ont déjà été décrits de façon détaillée au Chapitre 3.

Les résultats obtenus en adhérence sont résumés à la Figure 81 en termes: (a) de la contrainte en cisaillement pour laquelle la glace se détache de la lame d'aluminium enduite ou pas d'un revêtement ; et (b) du facteur de réduction de l'adhérence ARF du revêtement candidat calculé par rapport à la valeur de référence obtenue avec l'aluminium nettoyé.



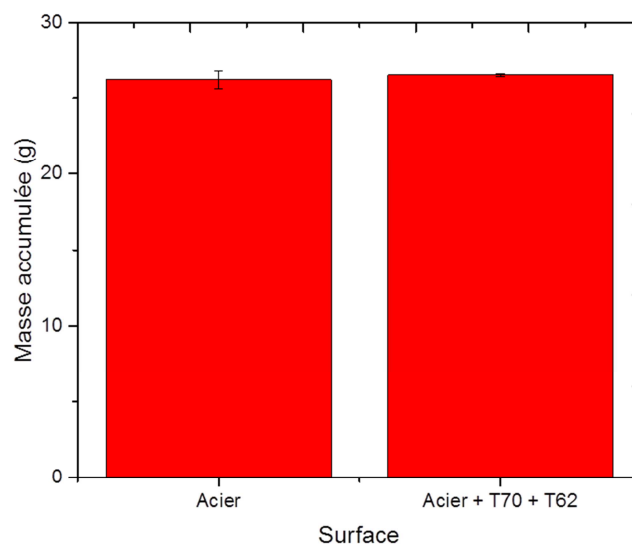
**Figure 81 : Histogramme de (a) Adhérence de la glace des variantes du revêtement C et (b) facteur de réduction (ARF) par rapport à l'aluminium.**

La contrainte de détachement de la glace sur l'aluminium nettoyé est d'environ  $0.50 \pm 0.03$  MPa. L'effet des trois revêtements nanocomposites candidats évalués est de diminuer la contrainte de détachement par la valeur de facteur ARF par rapport à l'adhérence mesurée sur l'aluminium. Avec la variante du revêtement silicone et PMHS hydrophobe désigné T70, la valeur de l'adhérence diminue à  $0.25 \pm 0.06$  MPa, correspondant à un ARF d'environ 2. Avec la variante nanostructurée de formulation T62 sans la couche d'apprêt, silicone, ZnO et PMHS rendu hydrophobe, l'adhérence de la glace augmente légèrement à  $0.30 \pm 0.05$  MPa,

l'ARF valant 1.6. Avec la variante adhérant le plus fortement à l'aluminium désigné T70+T62 hydrophobe, on obtient la valeur de  $0.18 \pm 0.01$  MPa, soit l'adhérence la plus faible des trois revêtements testés, avec un ARF de 2.8. Ces données montrent que les propriétés anticorrosion des revêtements développés ne sont pas en corrélation directe avec leurs propriétés glaciophobes et leur hydrophobicité.

#### 6.4.3. Efficacité à réduire la quantité de glace accumulée

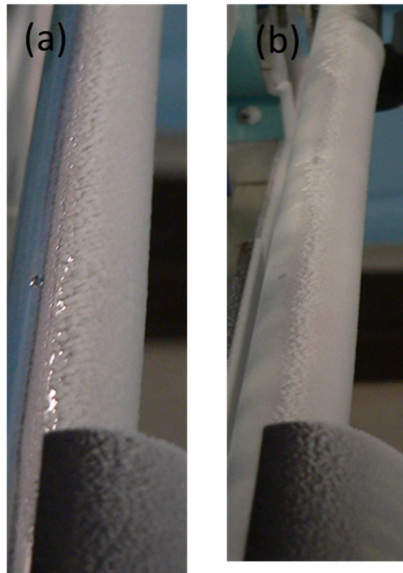
Cette dernière caractéristique a été évaluée dans l'essai d'accumulation effectué avec deux échantillons cylindriques de 35 cm de longueur, l'un en acier servant de référence et l'autre en acier recouvert de la variante du revêtement C ayant donné le plus grand ARF, désigné T70+T62. Les masses de glace accumulées après 15 minutes d'accumulation dans un brouillard givrant à  $-20^{\circ}\text{C}$  sont présentées à l'histogramme de la Figure 82.



**Figure 82 : Histogramme des masses de glace accumulées sur le cylindre de référence et celui enduit du revêtement C.**

La masse de glace de 26.2 g sur le cylindre enduit du troisième revêtement C ne montre aucune différence significative avec la valeur de 26.5 accumulée sur le cylindre de référence. Ceci est confirmé par l'application de la loi normale qui attribue une probabilité  $p=0.58$  de similitude.

Si on compare les profils de la glace déposée sur les deux cylindres, tel que montré sur la Figure 83, aucune différence n'est perceptible. Dans les deux cas, la glace s'est accumulée sur plus de la moitié du collecteur cylindrique, soit à l'intérieur de la zone de capture.



**Figure 83 : Profils comparés de glace accumulée (a) cylindre d'acier, (b) cylindre enduit du revêtement C.**

## **6.1. Conclusions préliminaires**

Ce chapitre décrit le travail réalisé en vue de développer une troisième famille de revêtements dans l'approche définie au tout début de la recherche à savoir de développer un nouveau produit recréant les rugosités superficielles des hauteurs micro- et nanométriques observées sur la surface de la feuille de Lotus naturellement superhydrophobe. Le revêtement C développé est un nanocomposite de ZnO-PMHS aggloméré dans une matrice de silicone polymérisé déposé une couche d'apprêt copolymérisé. Ce dernier présente des nano et des microrugosités adhérant fortement à l'aluminium, mais qui sont insuffisantes à le rendre superhydrophobe, avec un CA de  $123^\circ$ . Le revêtement jugé le meilleur en corrosion

ne s'est pas révélé efficace à réduire la quantité de glace accumulée, mais seulement à en réduire l'adhérence sur l'aluminium par un facteur de 2.8.

## CHAPITRE 7 : DISCUSSION

Trois nouvelles familles de revêtements nanostructurés de silicone applicables à un substrat métallique ont été développées dans le cadre de cette recherche. L'idée, le concept, l'approche innovatrice à la base de ce développement a été celle de recréer, dans un premier temps, les micros et les nanorugosités superhydrophobes comparable à celles observées avec la feuille de lotus; et dans un deuxième temps, de déterminer les efficacités des produits nanostructurés élaborés jugés les plus ressemblants, à réduire l'adhérence et l'accumulation de la glace et tout en conservant les propriétés anticorrosion lorsqu'appliqués sur un substrat métallique.

Ce chapitre présente une discussion des résultats obtenus en cours du travail d'optimisation eu égard à ces deux dernières propriétés en commençant par un tableau synoptique identifiant et comparant les principales caractéristiques qui les différencient. Les grands thèmes discutés dans la comparaison des revêtements sont les éléments appuyant la sélection en fonction d'une utilisation potentielle, l'identification des principaux facteurs contrôlant les propriétés glaciophobes en adhérence et en accumulation de la glace et anticorrosion.

Au cours de la discussion, on devrait être en mesure de pouvoir fournir des éléments de réponses aux grandes questions suivantes:

1. Quel est le meilleur revêtement en termes de propriétés glaciophobes, de niveau d'application et encore d'adhérence avec les substrats métalliques comme l'aluminium et l'acier?
2. Quelle est la relation entre l'adhérence à la glace le niveau de superhydrophobicité et les micros et nanorugosités superficielles reproduisant celles de la feuille de Lotus?
3. Quel est le mécanisme responsable de la diminution de l'accumulation de glace?
4. Quelle est l'adhérence nécessaire pour qu'il y ait de l'auto-délestage?
5. Comment modifier une peinture commerciale de façon à en augmenter l'efficacité à réduire l'adhérence de la glace tout en en conservant au minimum la résistance à la corrosion?

6. Existe-t-il une relation entre les propriétés de résistance à la corrosion, le niveau de mouillabilité et l'efficacité à réduire l'adhérence de la glace?

### **7.1. Quel est le meilleur revêtement en termes de propriétés glaciophobes, de niveau d'application et encore d'adhérence avec les substrats métalliques comme l'aluminium et l'acier?**

L'élaboration de chaque nouveau revêtement a nécessité plusieurs étapes, allant de la préparation des échantillons métalliques et des mélanges des solutions mères, soit des mélanges à teneurs variables de toluène contenant en suspension, des différentes mères de silicone, des nanoparticules de ZnO et de silane, de la mise au point de la procédure d'application par aspersion, jusqu'à l'obtention après évaporation du toluène et copolymérisation de variantes des trois revêtements candidats.

Le silicone sélectionné possède plusieurs caractéristiques physico-chimiques avantageuses pour son utilisation sur des plateformes de forage en mer. Le produit est disponible commercialement sous forme de pâte au coût de 0.17 \$/g. Le produit a été sélectionné entre autres pour ses propriétés hydrophobes, ses stabilités thermique (-60 à 200 °C) et chimique. Le silicone utilisé présente des propriétés de résistance mécanique et de rigidité élevées, car il s'agit d'un copolymère constitué de trois monomères de différentes masses moléculaires. Enfin la pâte de silicone peut être facilement dispersée dans un solvant comme le toluène, facilitant son application par pulvérisation.

Les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) sont initialement hydrophiles. Ces particules ont été sélectionnées entre autres pour leur faible coût, leurs propriétés thermiques en isolation élevée et aussi de par leur la facilité à modifier leur mouillabilité. La liaison chimique avec le PMHS rend les particules hydrophobes. Ces particules peuvent ensuite être mélangées à des monomères, comme le silicone où, qui après copolymérisation leur confère des propriétés de résistance mécanique élevées.

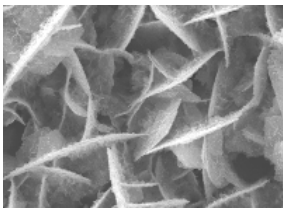
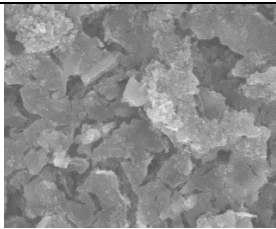
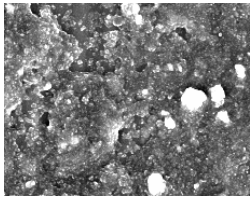
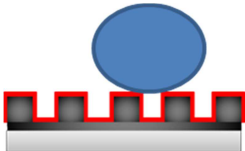
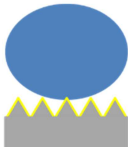
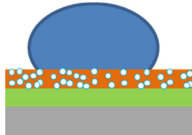
Ce n'est toutefois qu'au terme de l'évaluation de leur degré d'hydrophobicité, de la mesure des hauteurs des  $R_{rms}$ , microrugosités superficielles de l'observation de leurs microstructures, etc. qu'il a été possible d'identifier les compositions des solutions mères et les conditions d'application du revêtement candidat jugé le plus performant à adhérer aux substrats métalliques et à le protéger contre l'englacement et la corrosion.

Les revêtements optimisés jugés les meilleurs des trois familles élaborées sont présentés au Tableau 12 ci-après avec leurs principales caractéristiques, tels la composition, le mode d'application, l'adhérence au substrat métallique, l'angle de contact, l'image SEM de la microstructure, la représentation schématique des rugosités à l'échelle micro et nano, les résultats des évaluations des propriétés anticorrosion et glaciophobes.

**Tableau 12 : Caractéristiques des trois nouveaux revêtements développés.**

	<b>Revêtement A</b>	<b>Revêtement B</b>	<b>Revêtement C</b>
<b>Paramètres</b>	Acier galvanisé 10 minutes +silicone 5% $m$ .	Al gravé + Silicone 5% $m$ .	Al Silicone PMHS + ZnO PMHS silicone
<b>Composition superficielle</b>	100 % Silicone	100 % Silicone	62.5% Silicone 25 % ZnO 12.5 % PMHS
<b>CA</b>	155°	154°	123°
<b>Rugosités <math>R_{rms}</math> (<math>\mu m</math>)</b>	Valeur estimée : 0.500 $\mu m$	2.7	1.0
<b>Épaisseur</b>	Zn : 370 nm Silicone : ~100 nm	Silicone : ~100 nm	Couche d'apprêt : 4.6 Surcouche : 4.9 Total : ~9 $\mu m$



<b>SEM (Gr 1000X)</b>			
<b>Représentation</b>			
<b>Adhérence au substrat</b>	4B	5B	5B
<b>R<sub>p</sub> (kΩ)</b>	45	30	1000
<b>R<sub>coating</sub> (kΩ)</b>	10	20	28
<b>τ (MPa)</b>	0.10 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.18 ± 0.01
<b>ARF</b>	6.3	14	2.8
<b>% réduction de l'accumulation</b>	n.m.	-5 %	0 %
<b>Niveau d'application</b>	Possible sur le terrain sur l'acier déjà galvanisé Limité aux petites surfaces en atelier	Difficile sur le terrain sur grande superficie, mais facile pour petite superficie Possible en atelier	Possible sur le terrain sur grandes superficies
<b>Durabilité aux UV</b>	Non testé	ARF conservé après 28 jours	Non testé
<b>Déglçage</b>	ARF conservé après 5 essais	ARF conservé après 5 essais	Non testé

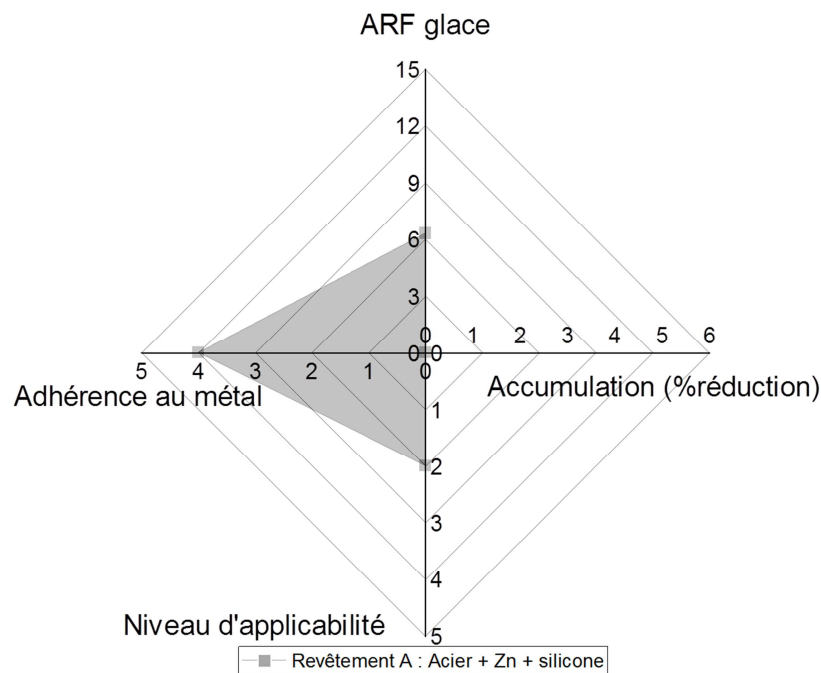
À cet égard, les caractéristiques des trois revêtements ont été évaluées de façon identique de façon à pouvoir les comparer. En se basant sur les données du tableau, il reste à établir quel revêtement des trois familles développées ressort comme étant le plus performant.

#### **7.1.1. Diagrammes de Kiviat**

La méthode de classement retenue est celle du diagramme de Kiviat. Suivant cette méthode, les données du Tableau 12 sont d'abord considérées par revêtement puis considérées tous ensemble. Dans notre cas, le diagramme se présente avec quatre grands axes, chacun d'eux correspondant à une des quatre caractéristiques mesurées, soit par ordre d'importance: 1. les valeurs de ARF; 2. le % de réduction de la quantité de glace accumulée; 3. l'adhérence au substrat et 4. la facilité d'application. Les propriétés anticorrosion n'ont pas été considérées dans cette analyse, car les revêtements présentaient tous une résistance supérieure à celle de leur substrat.

#### ***Revêtement A***

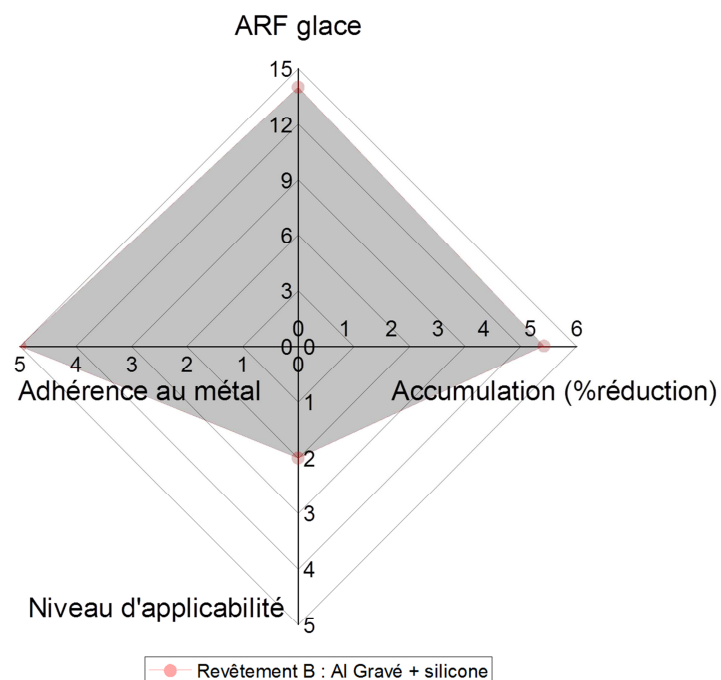
Le diagramme caractérisant le revêtement A est présenté à la Figure 84, soit un film nanostructuré de Silicone de 100 nm d'épaisseur appliqué sur l'acier recouvert de 400 nm de zinc. La superhydrophobicité du revêtement est confirmée par l'angle de contact mesuré de 155°, sa faible mouillabilité étant attribuable à la combinaison des nanorugosités de 100 nm et microrugosités estimée à 500 nm. Avec la cote 4B qui lui a été attribuée dans l'échelle ASTM D3359, ce revêtement adhère de façon satisfaisante à l'acier. Quant à l'adhérence de la glace, le revêtement de silicone la diminue de 6.3 fois par rapport à celle sur l'acier. Aucun essai d'accumulation sous embruns marins n'a pu être effectué en raison du volume trop petit du bain d'électrolyse disponible.



**Figure 84 : Diagramme de Kiviat du revêtement A**

### ***Revêtement B***

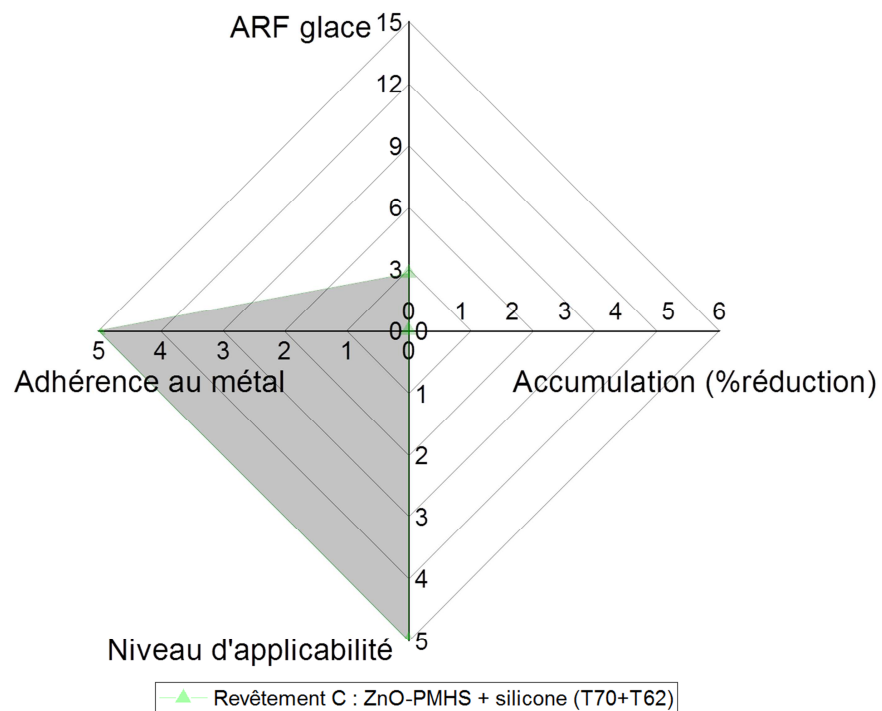
Le diagramme de Kiviat à la Figure 85 reproduit les données du revêtement B soit le même film nanostructuré estimé à 100 nm de silicone, mais déposé sur l'aluminium gravé chimiquement. Avec un angle de contact de 154 ° le revêtement est classé comme superhydrophobe. La cote la plus élevée de 5B qui lui est attribuée indique qu'il adhère parfaitement à l'aluminium. Quant à son effet glaciophobe, l'adhérence de la glace est 14 moins élevée que la valeur mesurée avec l'aluminium non protégé. Il a également pour effet de réduire d'au moins 5 % la masse de glace accumulée en conditions de givrage sous embruns marins à -20 °C. En plus de ces caractéristiques le revêtement montrer un degré de résistance assez élevé aux UV, conservant après 28 jours d'exposition et après cinq cycles de glaçage-déglaçage son CA et son ARF conservés. Finalement la cote de 2 attribuée à l'échelle d'applicabilité indique que ce type de revêtement ne peut être appliqué à des éléments structuraux de grandes dimensions, restant limité à de petites superficies en usine.



**Figure 85 : Diagramme de Kiviat du revêtement B.**

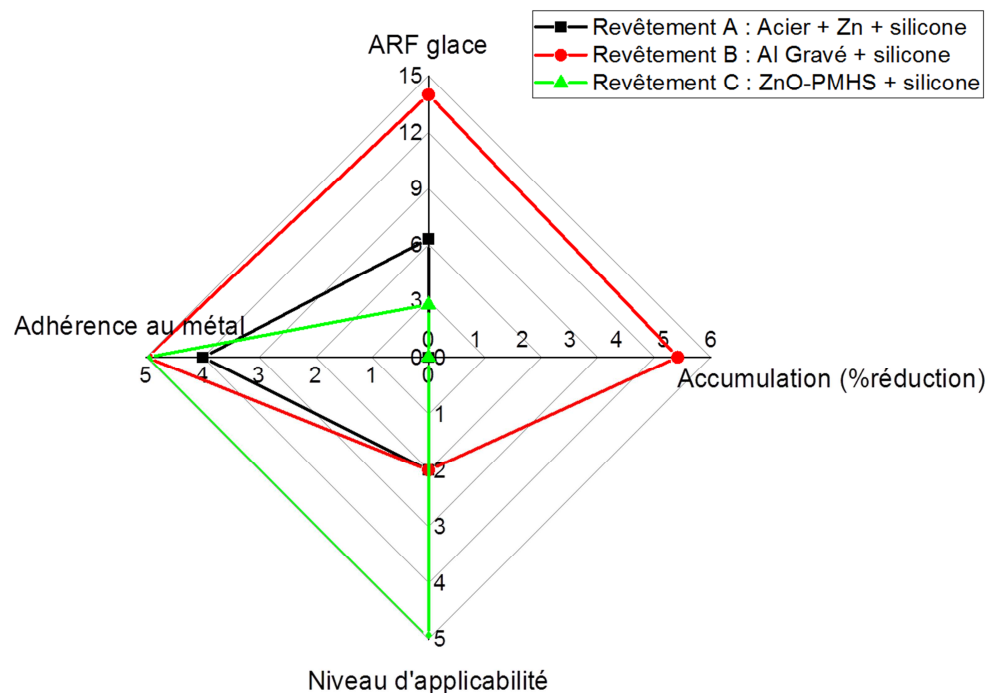
### ***Revêtement C***

Le diagramme de Kiviat montré à la Figure 86 présente les données caractérisant le revêtement C constitué de ZnO-PMHS-silicone. Lorsqu'il est appliqué sur l'aluminium, ce dernier crée des micros et des nanorugosités superficielles le rendant seulement hydrophobe avec un angle de contact à  $123^\circ$ . Avec la cote 5B, la plus élevée dans l'échelle de la norme ASTM D3359, le revêtement démontre l'adhérence la plus élevée avec l'aluminium. Quant à son effet sur les propriétés glaciophobes, il réduit l'adhérence de la glace par un facteur de 2.8 fois sans toutefois en diminuer la quantité accumulée. Le niveau d'applicabilité du revêtement obtient la valeur la plus élevée des trois revêtements, étant applicable à n'importe lequel type de substrat.



**Figure 86 : Diagramme de Kiviat du revêtement C.**

On a reporté les données des trois diagrammes de Kiviat précédents sur un même graphique. La superposition montre que les trois revêtements développés, les deux premiers superhydrophobes et le troisième hydrophobe, diffèrent considérablement l'un de l'autre quant à leur efficacité à réduire l'adhérence de la glace. Si le revêtement C, hydrophobe, constitué de ZnO-PMHS-Silicone, est facilement applicable à grande échelle, son efficacité à réduire l'adhérence de la glace s'est révélée être la plus faible des avec un ARF valant 2.8 comparativement à 6.2 et 14 pour l'acier galvanisé et l'aluminium gravé, respectivement. Toutefois les revêtements A et B n'ont pas le même potentiel d'application à grande échelle, leur utilisation étant limitée à des surfaces beaucoup plus petites. Finalement, seul le revêtement B a su montrer une diminution significative de la masse de glace accrétée.



**Figure 87 : Diagrammes de Kiviati superposés des trois revêtements A, B et C.**

Les évaluations des trois revêtements nanostructurés font ressortir les résultats suivants, à savoir : qu'ils adhèrent adéquatement à un substrat métallique, qu'ils le protègent lorsqu'exposés dans un milieu corrosif, et qu'ils sont efficaces à réduire l'adhérence de la glace. Ce qui suit discute des applications stratégiques des nouveaux revêtements qu'il est possible d'envisager compte tenu des résultats obtenus.

#### **7.1.2. Applications stratégiques des nouveaux revêtements**

Dans cette section, on discute de façon générale de l'utilisation de revêtements hydrophobes et superhydrophobes pour la protection antigivre des substrats métalliques. L'application de nouveaux revêtements micros nanostructurés, hydrophobes et superhydrophobes à des endroits stratégiques sur les équipements, permettra d'une part de réduire l'adhérence à la glace, diminuant les dangers et les risques de blessures lors du dégivrage des structures tout en conservant les propriétés anticorrosion,

Les revêtements développés se sont tous révélés efficaces pour diminuer la corrosion et l'adhérence de la glace des alliages commerciaux d'aluminium et d'acier utilisés pour la fabrication des composantes structurales des plateformes pétrolières en mer. Les parties au bas sont exposées au givrage d'embruns marins aux températures en bas de 0° et de façon permanente à la corrosion de l'eau de mer. Une première application serait de recouvrir ces composantes du revêtement C ce qui aurait pour effets : 1. de faciliter leur déglacage en condition d'embruns marins en diminuant par trois l'adhérence de la glace, donc de l'énergie requise pour l'enlever; 2. d'accroître la protection contre la corrosion saline.

Les deux premiers revêtements à base de silicone, l'un applicable à l'acier galvanisé et l'autre à l'aluminium gravé, pourraient être utilisés pour les protections anticorrosion et antigivrage des capteurs ou d'appareillages de petites dimensions qui sont directement exposés en permanence à la corrosion saline et aux températures négatives aux précipitations givrantes. Une autre application antigivre serait celle envisageable dans des endroits critiques comme les sorties de secours, diminuant l'adhérence de la glace et de façon moindre la quantité accumulée par conséquent l'énergie requise pour le dégivrage thermique ou mécanique.

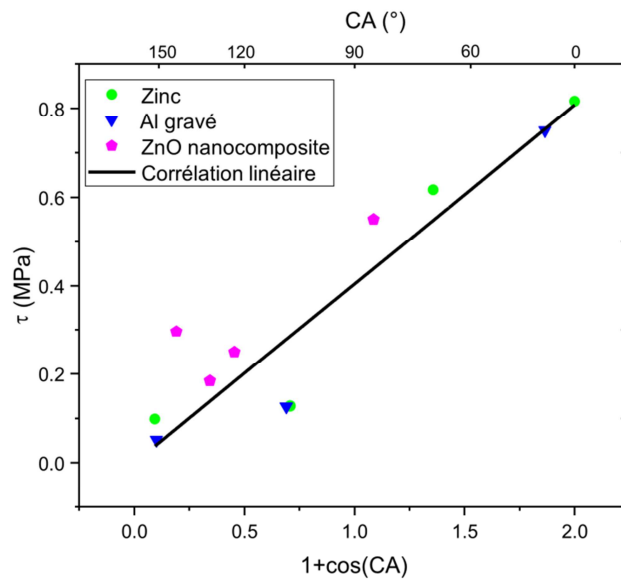
## **7.2. Quelle est la relation entre l'adhérence du revêtement à la glace et l'angle de contact, le niveau de superhydrophobicité, et les micros et nanorugosités superficielles reproduisant celles de la feuille de Lotus?**

Les effets glaciophobes des revêtements développés ont été évalués à l'aide de deux essais où leurs efficacités à réduire l'adhérence et la quantité de glace accumulée ont été déterminées.

Les valeurs d'adhérence de la glace mesurée par centrifugeuse ont été déterminées à partir de la contrainte de cisaillement. Afin de voir s'il existe une relation entre l'adhérence des différents revêtements et leur niveau de mouillabilité, on a représenté graphiquement les

valeurs d'adhérence en fonction du travail requis pour arracher une goutte d'eau, équivalent à  $1+\cos(CA)$ . Cette représentation est la même proposée par Meuler et al. [90].

La Figure 88 montre la droite passant à travers nos données expérimentales, où on y distingue deux axes des X, celui du haut donnant les valeurs réelles de l'angle CA, et celui du bas reproduisant le terme  $1+\cos(CA)$  proposé par Meuler.



**Figure 88 : Adhérence de la glace mesurée de toutes les variantes développées et de tous les substrats en fonction de CA et du terme  $1+\cos(CA)$**

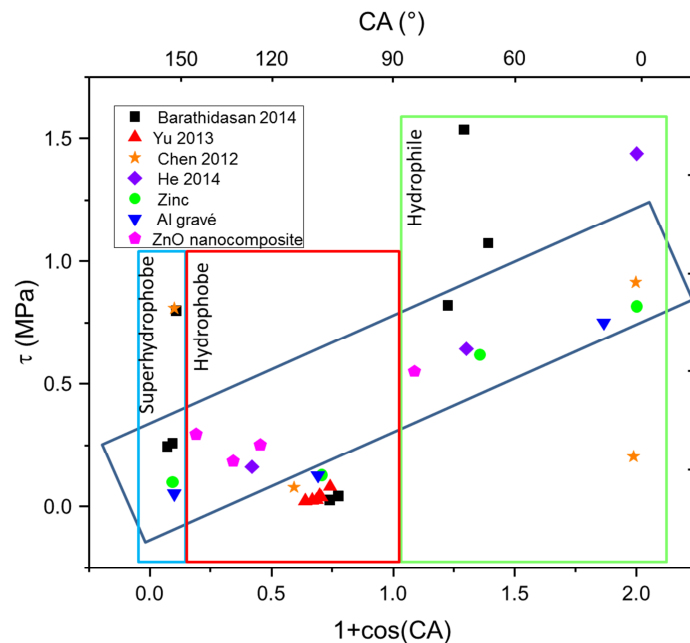
Les cercles verts représentent les valeurs mesurées pour les quatre variantes du revêtement A de silicone appliqués sur l'acier galvanisé, les triangles bleus, le revêtement B les trois variantes du même film de silicone, mais l'aluminium gravé, les pentagones roses, les quatre variantes du revêtement C de ZnO-PMHS-silicone.

La ligne droite passant à travers tous ces points donne l'équation suivante :  $\tau = (0.40 \pm 0.04) * (1+\cos(CA))$  avec un coefficient de régression linéaire de 0.95. Le point d'intersection a été imposé à 0. Lorsque l'angle de contact est de  $180^\circ$ , l'eau ne touche pas l'interface, dans ce cas il n'y a pas d'adhérence. Cette équation respecte la formulation proposée par Meuler et al., cette dernière ayant été établie en supposant que l'adhérence de



la glace est fonction du travail requis pour le décollement de la goutte d'eau, soit la force requise pour séparer le liquide du solide.

On peut se demander comment les résultats obtenus avec les variantes des nouveaux revêtements développés se comparent à ceux publiés dans la littérature. La comparaison est faite à la Figure 89, où 20 mesures expérimentales publiées entre 2012 et 2014 par quatre chercheurs travaillant sur le même sujet sont comparées à nos onze points expérimentaux. Les lignes verticales de couleur bleue définissent les limites de la zone superhydrophobe, celles de couleur rouge, les limites de la zone hydrophobe, tandis que celles de couleur verte les deux angles délimitant la zone hydrophile.



**Figure 89 : Mesures d'adhérence de la glace en fonction de  $1+\cos(CA)$  et  $CA$  comparées aux valeurs publiées par quatre différents chercheurs.**

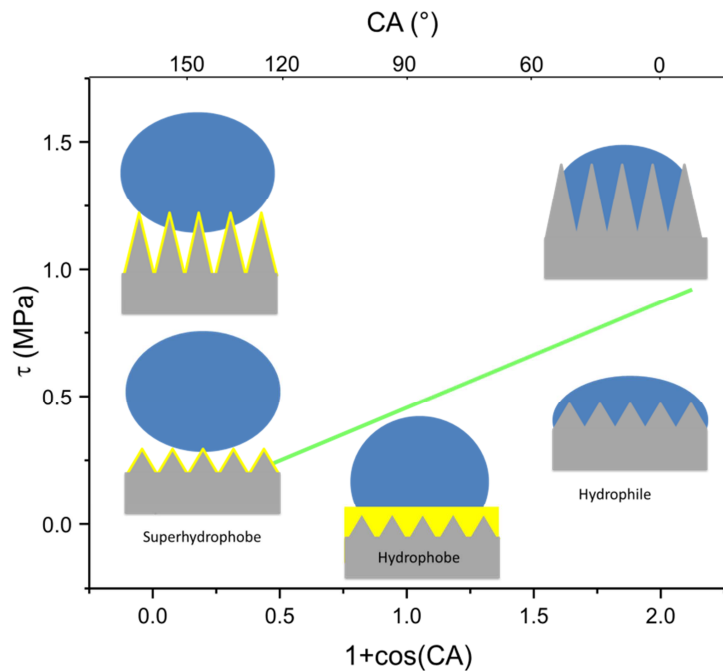
6 des 20 données appartenant à ces 4 chercheurs se situent à l'intérieur des limites définies par l'encadré rectangulaire correspondant à nos résultats, respectant ainsi, à l'erreur expérimentale près le modèle proposé par Meuler, soit deux points sur quatre pour Chen 2012, deux points sur deux pour He 2014, deux points sur sept pour Barathidasan 2014,

mais aucun point sur quatre pour Yu 2013. Des 14 autres points qui se situent à l'extérieur de l'encadré, 25 % distribués dans le désordre et 65 % s'en rapprochant.

En triant les valeurs d'adhérence en fonction du niveau de mouillabilité, soit superhydrophobe pour  $CA > 150^\circ$ , hydrophobe pour  $CA > 90^\circ$  et hydrophile pour  $CA < 90^\circ$ , il est possible de voir que, pour certains revêtements, l'adhérence varie considérablement même s'ils présentent le même degré de mouillabilité. Parmi les données de la Figure 89, ce sont celles de Barathidasan et al. [61] qui s'écartent le plus de la relation de Meuler à laquelle se conforment nos résultats.

On peut alors s'interroger sur les raisons expliquant de telles variations, une d'entre elles étant la méthode utilisée pour la mesure de l'adhérence. La procédure qu'ils ont utilisée est similaire à l'essai d'adhérence mis au point par les chercheurs du CREEL. Dans cet essai, l'adhérence de la glace est déterminée en mesurant la force appliquée pour décoller un cylindre d'aluminium légèrement conique de 25 mm de diamètre englacé à  $-10^\circ\text{C}$ . Pour leurs essais d'adhérence, les cylindres ont été recouverts de deux revêtements, le polyuréthane et le silicone, dont on a fait varier les angles du contact entre  $67^\circ$  et  $158^\circ$ .

Dans leur étude, ces chercheurs ont trouvé que la dépendance de l'adhérence avec l'angle de contact est liée principalement à la valeur rms microrugosités superficielles. Ce phénomène est illustré sur la Figure 90. En effet, l'adhérence de la glace augmente à mesure que la valeur des microrugosités  $R_{rms}$  augmente, même si la mouillabilité ou le CA est gardé constant. Les valeurs présentées à la Figure 89, dans la zone superhydrophobe suivent également cette tendance, les substrats dont les valeurs de  $R_{rms}$  sont les plus élevées sont ceux ayant une adhérence à la glace la plus élevée. Malgré la nature superhydrophobe, repoussant l'eau, les points d'ancrage avec la surface sont augmentés, augmentant la valeur d'adhérence.



**Figure 90: Représentation physique des microrugosités superficielles  $R_{rms}$  illustrant comment la glace adhère à un substrat en fonction de l'angle de contact.**

Dans la zone hydrophobe de la Figure 89, la plupart des données présentées sont situées sous la droite de Meuler. L'analyse des valeurs  $R_{rms}$  mesurées montre les hauteurs moyennes des microrugosités superficielles de tous les échantillons présentés toutes inférieures à  $1 \mu m$ , ces valeurs étant typiques d'un fini de surface lisse à l'échelle microscopique [61, 62]. La composition chimique hydrophobe des revêtements les rendant incompatibles avec l'eau et la faible microrugosité avec le plus petit nombre de points d'ancrage, donc, contribuent tous deux à diminuer l'adhérence de la glace.

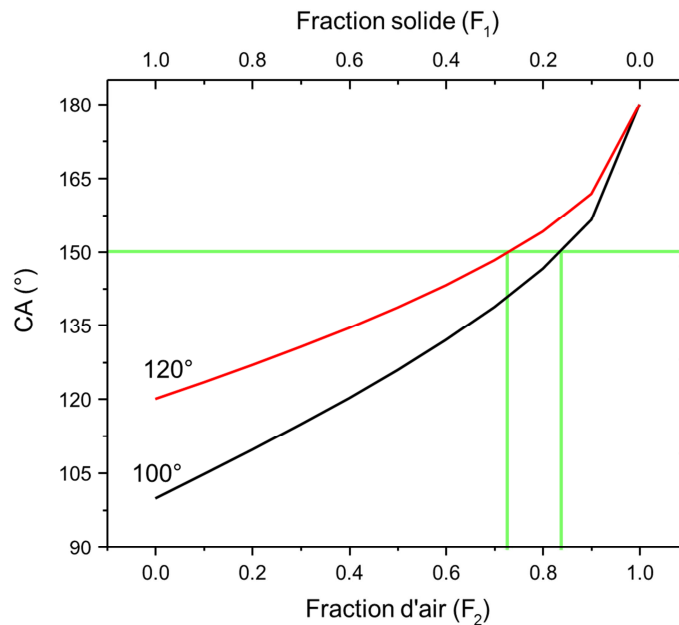
Un autre phénomène qui a été observé avec les revêtements de type hydrophobe, c'est qu'en augmentant les microrugosités superficielles, on permet l'inclusion d'une quantité d'air accrue dans les interstices, rendant la surface superhydrophobe, diminuant les points d'ancrage l'adhérence sera moindre.

Finalement, dans la zone hydrophile de la Figure 89, des résultats montrent que l'adhérence de la glace y est en moyenne plus élevée que sur les surfaces hydrophobes et

superhydrophobes. En effet, dans cette condition de grande mouillabilité on doit s'attendre à ce que la valeur d'adhérence soit d'autant plus élevée que les microrugosités superficielles sont élevées, ces dernières augmentant alors les points d'ancrage tel qu'illustré à la Figure 90.

Chen et al. [97] ont mesuré l'adhérence de la glace à des échantillons de silicium dont les angles de contact correspondent aux trois grands états, hydrophile, hydrophobe, et superhydrophobe. Ces auteurs ont montré que l'adhérence de la glace était beaucoup moins élevée sur l'échantillon hydrophile présentant un fini de surface lisse que sur celui également hydrophile, mais présentant plus grandes microrugosités superficielles. De la même façon, ils ont fait les mêmes constats avec les échantillons superhydrophobes de silicium, à savoir que même aux valeurs très élevées de CA, l'adhérence de la glace est augmentée lorsque les microrugosités superficielles sont de plus en plus élevées. Ces résultats illustrent les effets d'ancrage où l'adhérence est augmentée.

L'effet Lotus, tel qu'observé avec l'eau, sur les feuilles du même nom, est décrit comme le comportement superhydrophobe. Cet effet est attribué à la superposition de microrugosités superficielles par des nanorugosités hydrophobes qui favorisent l'inclusion d'air, ce qui permet d'avoir une faible mouillabilité. Un modèle classique pour estimer l'angle de contact sur ces revêtements est celui de Cassie-Baxter. Ce dernier permet de calculer l'angle de contact en fonction des fractions de solide ( $F_1$ ) et d'air ( $F_2$ ) directement en contact avec l'eau, tout en posant que l'angle de contact dans l'air est de  $180^\circ$ . La Figure 91 montre l'augmentation de l'angle de contact en fonction de la fraction d'air ( $F_2$ ), au bas, et la fraction de solide ( $F_1$ ) correspondante en haut, pour deux surfaces nanostructurées, seulement hydrophobe possédant des angles de contact de  $100^\circ$  et  $120^\circ$ . Ces dernières ont été sélectionnées, car elle se situe de part et d'autre de la valeur de  $108^\circ$  du silicone utilisé.



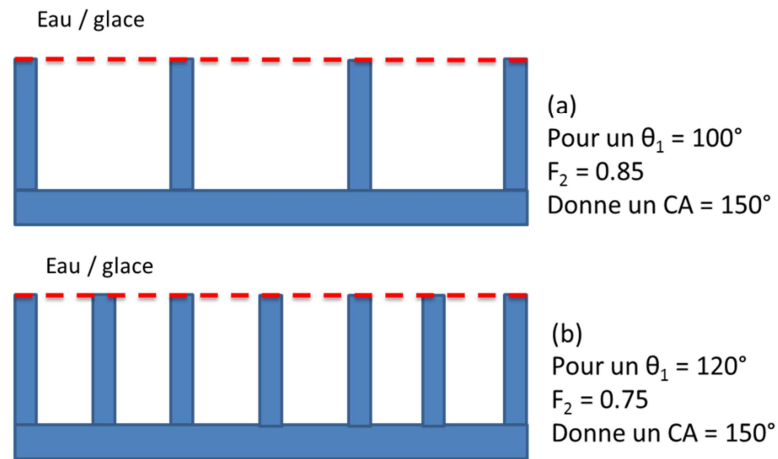
**Figure 91 : Augmentation de la valeur de CA en fonction de la fraction d'air en contact avec l'eau, selon le modèle de Cassie-Baxter, pour deux substrats ayant des angles de contact sans microrugosités, de 100° et 120°**

Avec une fraction d'air minimale ( $F_2 = 0$ ), les angles de contact restent les mêmes à 100 et 120°. On sait donc que pour cette condition, les substrats hydrophobes sont seulement nanostructurés donc sans microrugosités. Au niveau de l'adhérence de la glace, on parle de faible diminution, comme il n'y a pas d'air, l'eau touche complètement la nanostructure.

Inversement, avec une fraction d'air maximale ( $F_2 = 1$ ), l'angle de contact est augmenté à 180°, l'eau n'est donc pas directement en contact avec le substrat. Si on assume que l'effet lotus a le même effet sur la glace qu'avec l'eau, il n'y a aucun contact avec la glace, donc aucune adhérence.

Pour atteindre la superhydrophobicité, donc un angle de contact de plus de 150°, pour une surface qui au départ possède un CA de 100 ° (courbe du bas), la fraction d'air en contact doit être plus grande que pour une surface possédant un angle de contact initial se 120° (courbe du haut). Une représentation approximative de la microstructure qui serait

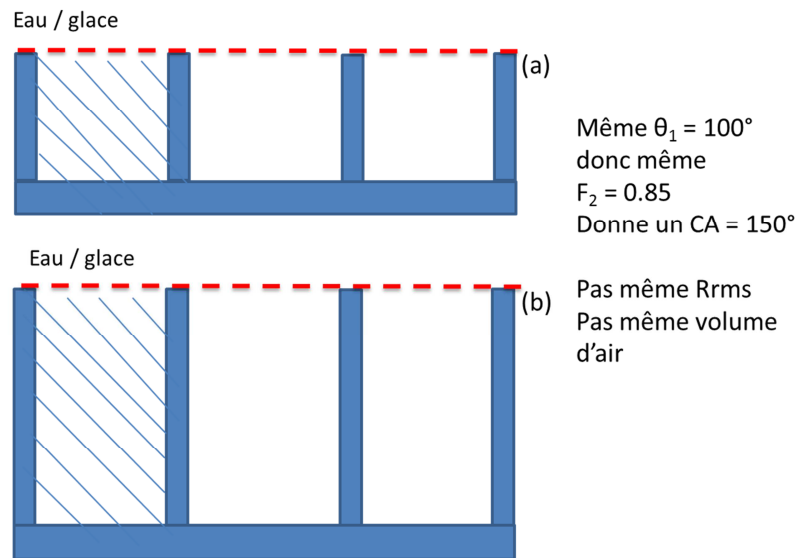
nécessaire pour faire augmenter l'angle de contact à  $150^\circ$  pour le cas de  $100^\circ$  et de  $120^\circ$ , est présenté sur la Figure 92.



**Figure 92 : Représentation approximative des microstructures nécessaires, dans le modèle de Cassie-Baxter, pour augmenter l'angle de contact à  $150^\circ$  à partir d'un angle de contact initial de (a)  $100^\circ$  et (b)  $120^\circ$ . La ligne rouge pointillée définit la surface géométrique séparant l'eau et l'air absorbé et les parties du substrat solide directement en contact.**

En soumettant les structures présentées au givrage, on remarque que les points d'ancrage possibles de la glace avec la structure sont plus nombreux lorsque l'angle de contact initial est plus élevé. Alors pour la même valeur d'angle de contact de  $150^\circ$ , la surface possédant le plus de points d'ancrage devrait montrer une adhérence de la glace plus élevée que celle en montrant moins.

En approfondissant l'analyse, on peut remarquer que le modèle de Cassie-Baxter est valable avec une représentation 1D des microstructures superficielles. Donc pour deux microstructures différentes, telles que présenté à la Figure 93, ne possédant pas le même  $R_{rms}$ , ces deux microrugosités doivent avoir des angles de contact qui devraient être équivalents.

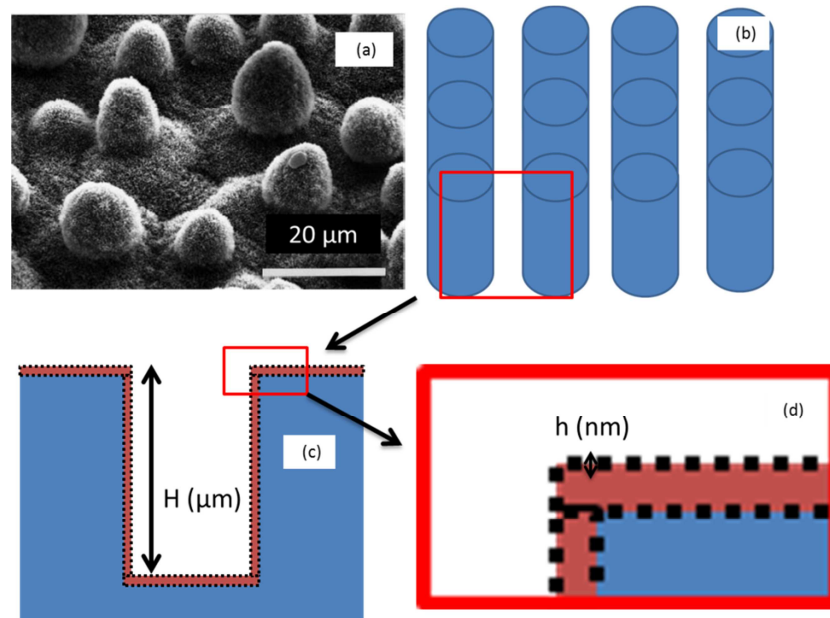


**Figure 93 : Reproduction approximative des microrugosités donnant un angle de contact de  $150^\circ$  selon le modèle de Cassie-Baxter pour deux structures possédant des Rrms différents.**

Un autre élément absent du modèle de Cassie-Baxter est l'effet de la nanostructure, lequel est à notre opinion aussi est obligatoire dans l'obtention de l'effet Lotus. L'analyse des résultats obtenus en adhérence de la glace a montré que les deux facteurs, microrugosités et nanorugosités étaient obligatoires donc essentielles pour réduire significativement l'adhérence de la glace. Les revêtements uniquement microstructurés obtenus ont montré des adhérences plus élevées que le substrat de référence ( $ARF < 1$ ), ceux uniquement nanostructurés ont montré des adhérences légèrement plus faibles que le substrat de référence ( $ARF$  variant de 2 à 4), alors que ceux qui sont en même temps micros et nanostructurés ont montré les réductions d'adhérence les plus importantes, ( $ARF$  de 6 à 14). Considérant que la microstructure et la nanostructure sont toutes deux essentielles dans la diminution de l'adhérence de la glace, on peut se demander comment leurs effets pourraient être pris en compte simultanément?

En analysant la microstructure de la feuille de Lotus à 2000X de grossissement, présentée sur la Figure 94 (a), on peut percevoir que cette dernière se compose principalement de microcylindres de  $10\ \mu\text{m}$  de diamètre et  $15\ \mu\text{m}$  de hauteur (H). Une

représentation 3D de ces cylindres est montrée à la Figure 94 (b) dont une coupe verticale à la Figure 94 (c).



**Figure 94 : (a) Microphotographie de la feuille de lotus à 2000X de grossissement (b) reproduction des microrugosités par des cylindres, (c) vue de côté de la microstructure et (d) de la nanostructure.**

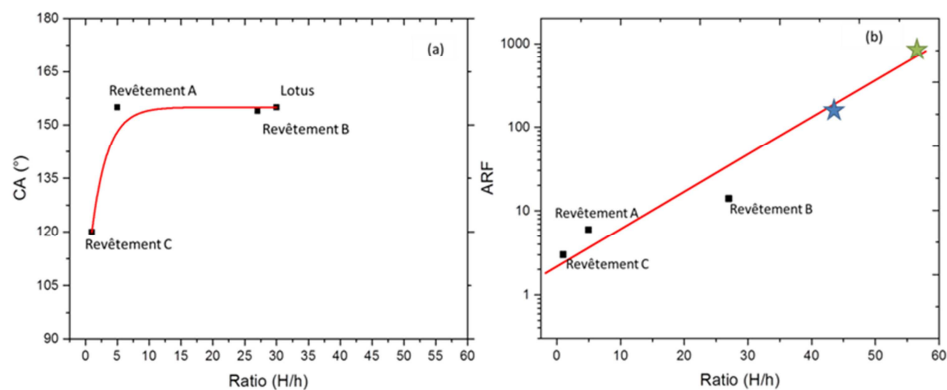
En grossissant davantage cette structure multi cylindrique, illustrée à la Figure 94 (d) encadrée, on remarque que cette dernière est recouverte de nanorugosités, sont schématisés par des petits carrés, visibles sur la Figure 94 (a). Ces nanorugosités hydrophobes possèdent une hauteur ( $h$ ) de l'ordre de 500 nm. En effectuant le ratio de la hauteur  $H$  par la hauteur  $h$ , les deux exprimés en nm, on obtient un ratio de 30. Les mêmes ratios calculés pour les trois meilleurs revêtements, A, B et C, développés, sont présentés au Tableau 13.



**Tableau 13 : Ratio des hauteurs des microrugosités et des hauteurs des nanorugosités des meilleurs revêtements A. B et C.**

Revêtement	Microrugosités (H)	Nanorugosités (h)	Ratio H/h	CA	ARF
	nm	nm	-	°	-
<b>Lotus</b>	15000	500	30	155	n.m.
<b>A</b>	500	100	5	155	6
<b>B</b>	2700	100	27	154	14
<b>C</b>	1000	1000	1	120	3

Ces données exprimées selon l'angle de contact et selon l'ARF sont reportées à la Figure 95.



**Figure 95 : Ratio des hauteurs des microrugosités (H) et les nanorugosités (h) reportées en fonction de (a) l'angle de contact et (b) du ARF.**

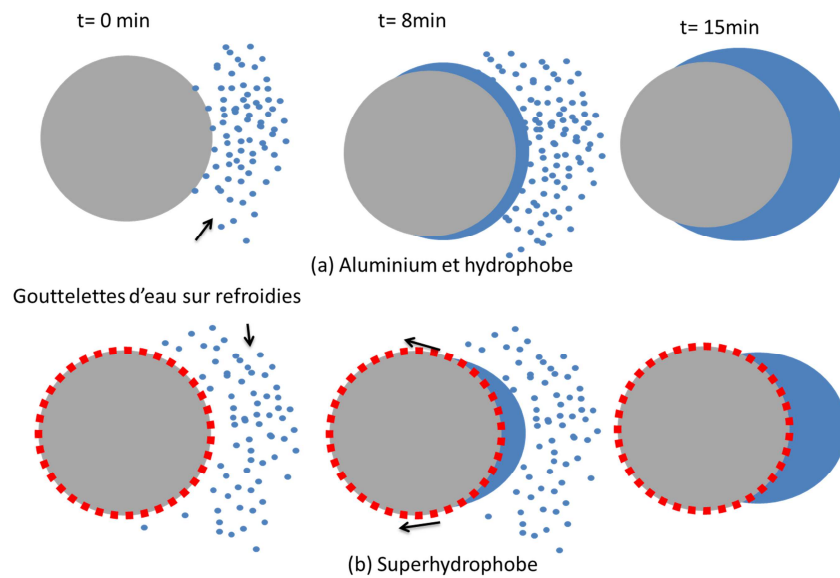
On peut remarquer à la Figure 95 (a) que pour obtenir un angle de contact supérieur à 150°, comme pour la feuille de Lotus, un ratio supérieur à 5 semble nécessaire. Le revêtement s'en rapprochant le plus est le revêtement B avec un ratio de 27. Ces données confirment le constat mis en évidence à la Figure 93 que même si les hauteurs des microrugosités (H) sont plus petites, que la microstructure peut amener un angle de contact.

Toutefois en reportant ces ratios, mais par rapport au ARF, sur une échelle logarithmique, tel que présenté à la Figure 95 (b), on remarque que la relation devient linéaire avec un coefficient de régression linéaire  $R^2$  de 0.98. Plus le ratio est élevé, pour le même angle de contact, alors la valeur de  $R_{rms}$  et la quantité d'air seront élevés, alors plus la valeur de ARF sera élevée. On peut aussi remarquer que lorsque ce rapport est petit, pour la même valeur d'angle de contact, alors les nano et les microstructures sont équivalentes, avec un ratio près de 1, alors l'ARF est plus bas. En supposant deux revêtements hypothétiques, ayant des ARF de 100 et 1000, étoiles bleue et verte, les ratios avec la courbe extrapolée devraient valoir entre 40 et 60.

Toutefois, des analyses plus poussées dans cette voie pourraient favoriser la compréhension du mécanisme d'adhérence aux revêtements hydrophobes et superhydrophobes et permettre la création d'un revêtement avec des propriétés supérieures.

### **7.3. Quel est le mécanisme responsable de la diminution de l'accumulation de glace?**

Le revêtement jugé le plus efficace à réduire l'adhérence de la glace (voir le Tableau 12 au début du chapitre), soit le revêtement B, superhydrophobe (ARF = 14), et celui trouvé le moins efficace, soit revêtement C hydrophobe (ARF = 2.8), ont été évalués où des cylindres avec et sans revêtement ont été givrés en condition d'embruns marins. Les dépôts de la glace accumulée sur deux cylindres tels que vus de profil sont comparés à la Figure 96. L'examen des photographies prises à la fin du givrage (montrées à la Figure 96) fait ressortir deux modes différents d'accumulation selon que le cylindre est superhydrophobe, hydrophobe ou sans revêtement.

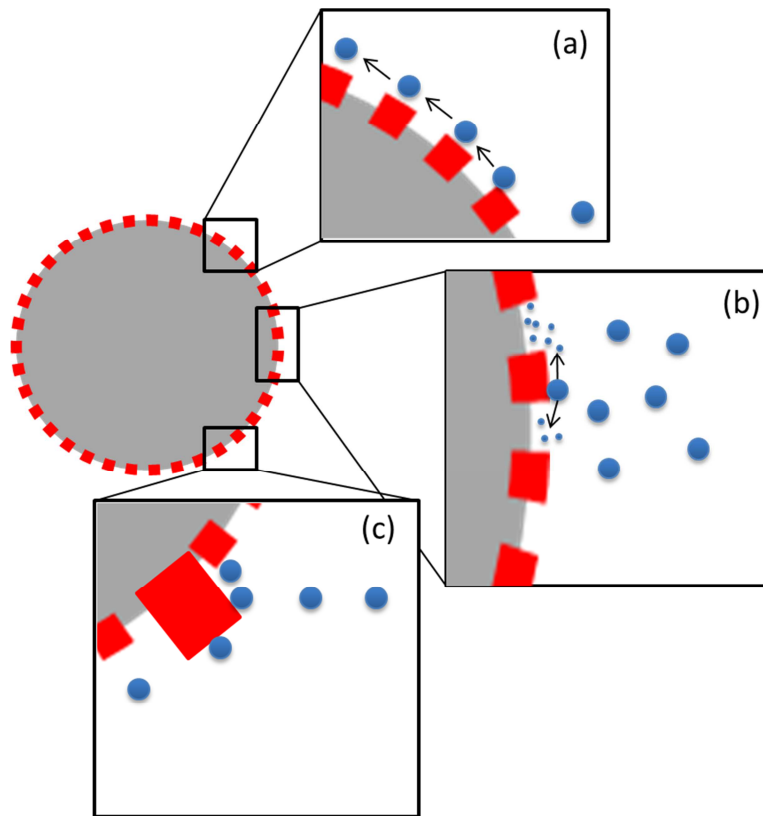


**Figure 96 : Coupe du cylindre (a) sans et avec revêtement hydrophobe et (b) superhydrophobe à trois temps de givrage**

Selon les profils observés, la glace s'accumule de la même façon sur le cylindre de métal nu que sur celui hydrophobe; la déposition commençant dès les premières secondes du givrage. À  $-20^\circ\text{C}$ , les gouttelettes d'eau se solidifient instantanément dès qu'elles entrent en contact avec le métal, où elles forment après 15 minutes un dépôt recouvrant un peu plus de la moitié de la circonférence exposée

Dans le cas du cylindre superhydrophobe, la glace ne s'accumule pas dès les premières secondes. En effet, en raison du caractère superhydrophobe du revêtement, les gouttelettes d'eau entrant en contact avec le cylindre peuvent rouler sur la surface sans s'y solidifier, ce phénomène étant encore plus accentué à mesure que l'on s'éloigne de la partie centrale du cylindre. Ce phénomène est illustré sur les dessins de la Figure 96 (b)

Une vue agrandie du phénomène est montrée dans l'encadré du haut de la Figure 97 (a). Toutefois au terme de 15 minutes de précipitation, on remarque que la glace recouvre environ le tiers de la circonférence du cylindre.

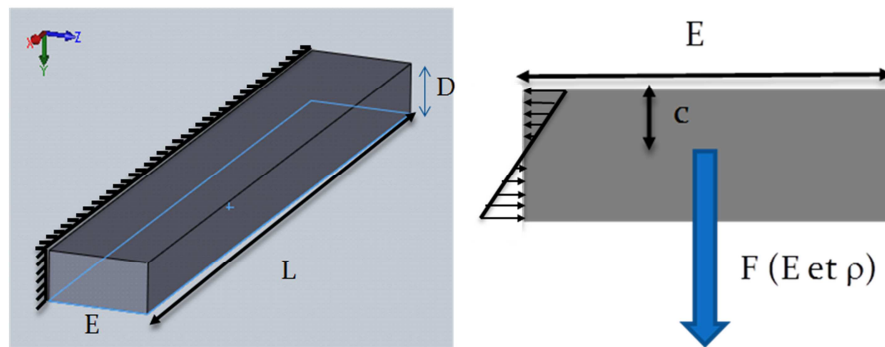


**Figure 97 : Vue rapprochée des phénomènes des gouttelettes accrétées sur le cylindre superhydrophobe : (a) roulement à la partie supérieure, (b) impact direct au centre et (c) accrochage par un défaut.**

Les gouttelettes ont deux façons d'entrer en contact avec le cylindre, la première est celle du point neutre où la gouttelette s'accroche tel que présenté à la Figure 97 (b). À cette position la gouttelette arrive à angle droit avec le substrat où elle va geler sans être déviées sous l'effet de la vitesse, peuvent se fractionner ou encore pénétrer de dans les interstices microstructurés. Les premières gouttelettes s'y solidifiant permettent ensuite à d'autres gouttelettes de s'y accrocher les unes aux autres. Finalement, des gouttelettes d'eau peuvent se solidifier sur des défauts, créant de nouveaux points d'ancrage. Ce phénomène est illustré à la Figure 97 (c).

#### 7.4. Quelles sont les conditions nécessaires pour qu'il y ait auto-délestage?

L'auto-délestage d'un revêtement recouvert de glace sous l'effet de seulement de la force de la gravité reste une propriété peu explorée. La masse de glace accumulée sur un cylindre fixe rendu superhydrophobe dans les conditions d'embruns marins, tel que présenté dans les sections précédentes, croît de façon linéaire, sous la forme d'une demi-ellipse recouvrant partiellement la circonférence. Un modèle simplifié de l'accroissement de glace est illustré à la Figure 98.

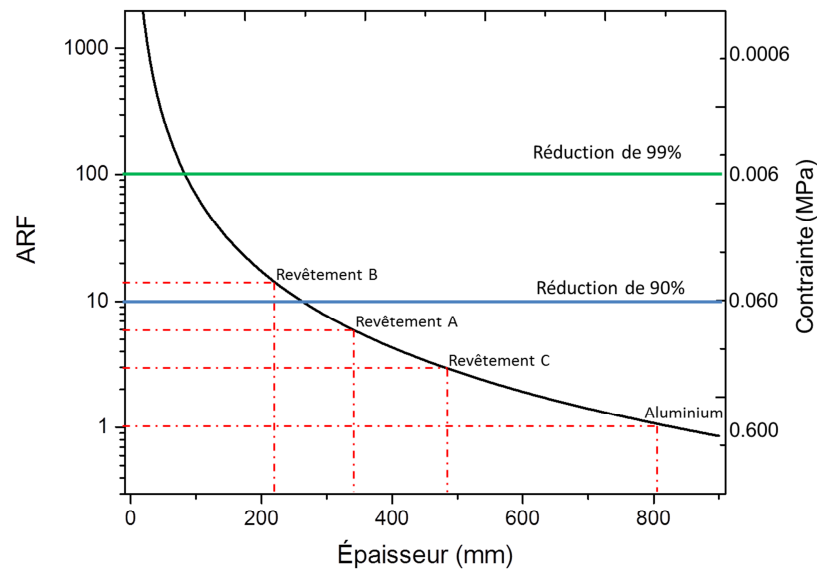


**Figure 98 : Modèle simplifié du dépôt de glace accumulée sur un cylindre.**

La surface de contact en arc de cercle entre la glace et le revêtement est représentée de façon simplifiée sous la forme d'un rectangle. L'accroissement uniforme de la masse du dépôt d'épaisseur ( $E$ ) génère une force verticale ( $F$ ) occasionnant un moment de flexion ( $M$ ), créant une contrainte ( $\sigma$ ) à l'interface revêtement-glace. La contrainte en tension est maximale à la mi-épaisseur ( $c$ ) du dépôt, laquelle est considérée comme la valeur de l'adhérence de la glace. Les formules utilisées pour le calcul de ces contraintes sont présentées à l'annexe A.

Ces dernières ont ensuite été exprimées en termes de facteur de réduction de l'adhérence (ARF) de la glace, calculé par rapport à la contrainte de cisaillement moyenne mesurée sur l'aluminium (0.600 MPa). La Figure 99 montre la relation entre les valeurs

d'ARF en fonction de l'épaisseur du coupon de glace. La valeur de la contrainte a été ajoutée à titre indicatif.



**Figure 99 : ARF amenant à l'auto-délestage en fonction de l'épaisseur glace accrétée.**

La courbe décroissante donne à la valeur minimale d'épaisseur de glace pour qu'il y ait auto-délestage. On y remarque que la valeur de la contrainte d'auto-délestage croît à mesure que l'ARF diminue. Les valeurs des ARF et des épaisseurs des trois meilleurs revêtements, A, B et C, y sont présentés. Plus le revêtement possède un ARF élevé, alors plus l'auto-délestage surviendra à une faible épaisseur de dépôt. Les épaisseurs de glace minimales pour l'auto-délestage sont indiquées au Tableau 14 pour les trois revêtements, l'aluminium ainsi que deux revêtements hypothétiques.

**Tableau 14 : Conditions de l'auto-délestage des trois revêtements développés et de deux produits hypothétiques.**

<b>Substrat</b>	<b>ARF<sup>1</sup></b>	<b>Épaisseur requise pour auto-délestage (mm)</b>
<b>Aluminium</b>	1	830
<b>Revêtement C</b>	3	475
<b>Revêtement A</b>	6	335
<b>Revêtement B</b>	14	220
<b>Revêtement γ</b>	100	83
<b>Revêtement ω</b>	1000	25

Les trois revêtements développés montrent des ARF variant de 3 à 14. Le revêtement A, avec un ARF de 14, soit le plus élevé, permettra un auto-délestage lorsqu'un morceau de glace de 220 mm y sera accrété. À ce niveau d'ARF, même si l'adhérence de la glace est réduite de plus de 90 %, la masse de glace accrétée reste assez importante bien que quatre fois inférieure à un substrat d'aluminium non recouvert.

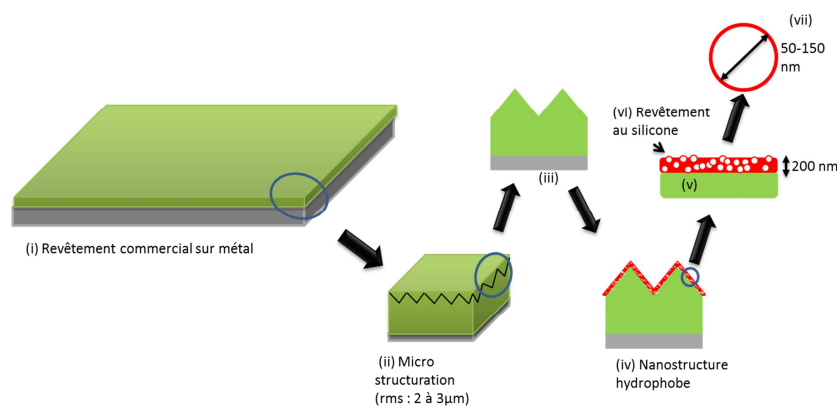
Un revêtement hypothétique possédant un ARF de 1000, désigné ω dans le tableau, se délesterait une épaisseur de glace de 25mm, soit environ 30 fois moindres que sur l'aluminium. Toutefois, avec le revêtement hypothétique γ dans le tableau, possédant un ARF de 100, l'adhérence de la glace sera réduite de 99 % et l'auto-délestage sera obtenu à 83mm, soit 10 fois moins que sur l'aluminium. C'est cette valeur d'ARF qui devrait être visée dans le développement ultérieur d'un revêtement encore plus efficace à réduire l'adhérence de la glace.

---

<sup>1</sup> Basés sur une valeur d'adhérence de la glace moyenne et approximative de 0.600 MPa pour l'aluminium.

### 7.5. Comment modifier une peinture commerciale de façon à en augmenter l'efficacité à réduire l'adhérence de la glace tout en augmentant en même temps la résistance à la corrosion?

Au terme des analyses effectuées, il est possible d'identifier une approche permettant la modification d'un produit existant, par exemple une peinture commerciale particulièrement résistante à l'eau de mer, de façon à en reconfigurer l'état de surface pour que l'adhérence de la glace y soit considérablement diminuée. Cette approche est illustrée à la Figure 100. La couche du produit à modifier doit être assez épaisse, d'au moins 10  $\mu\text{m}$ , ayant des microrugosités superficielles  $R_{\text{rms}}$  inférieures à 1  $\mu\text{m}$ , de même qu'avoir une rigidité mécanique élevée. Dans l'approche suggérée, la modification apportée se ferait en deux étapes.



**Figure 100 : Conception d'un revêtement glaciophobe à partir d'une peinture anticorrosion commerciale.**

La première consiste à créer de façon mécanique des microrugosités superficielles ayant un  $R_{\text{rms}}$  de 2 à 3  $\mu\text{m}$ . Cette restructuration mécanique n'altérera pas ses propriétés mécaniques et anticorrosion. Une autre alternative serait d'y appliquer une sous-couche d'apprêt contenant en suspension des microparticules de 2 à 3  $\mu\text{m}$  qui après séchage et évaporation du solvant organique créeraient les microrugosités superficielles ciblées.



La seconde étape consiste à rendre superhydrophobes ces microrugosités en les recouvrant, comme pour les trois revêtements développés dans la thèse, d'un revêtement nanocomposite hydrophobe. Comme il a été démontré dans la thèse, ce sont les nanorugosités superficielles du film qui, en recouvrant les microrugosités, contribuent à augmenter l'angle de contact de la structure jusqu'à finalement la rendre superhydrophobe. Un exemple de film pourrait être celui du revêtement B constitué de monomères de silicone appliqués sur l'aluminium gravé, ou celui du troisième revêtement C composé de nanoparticules de ZnO-PMHS inclus dans des monomères de silicone. Cette couche permettra l'augmentation de l'angle de contact et diminuera l'adhérence et peut-être l'accumulation de la glace.

## **7.6. Existe-t-il une relation entre les propriétés de résistance à la corrosion et les niveaux de mouillabilité ou d'hydrophobicité?**

Les propriétés anticorrosives des différentes variantes fabriquées ont été évaluées en les immergeant des coupons de  $2\text{ po}^2$  enduits des revêtements dans une solution contenant 3.5 % de NaCl reproduisant les conditions salines de l'eau de mer où ont été mesurées de façon comparée: la résistance à la polarisation  $R_p$  et le courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$  en DC, et l'impédance électrochimique d'un circuit équivalent en AC. De façon générale les résistances en DC et les impédances en AC mesurée sont augmentées 1000 fois celles mesurées sur des substrats dégraissés sans revêtement. Ces résultats confirment que la protection accrue contre la corrosion observée avec toutes les variantes hydrophobes et superhydrophobes des revêtements développés est liée à leur faible conductivité électrique, ces dernières étant toutes composées de substances isolantes au point de vue électrique.

Dans le cas du revêtement superhydrophobe A c'est le film de 100 nm de silicone, un excellent isolant du point de vue électrique, qui se trouve à augmenter la protection anticorrosion de l'acier zingué. En effet son action s'ajoute à celle préexistante de la couche protectrice de zinc, ce qui explique les valeurs des résistances à la polarisation et en

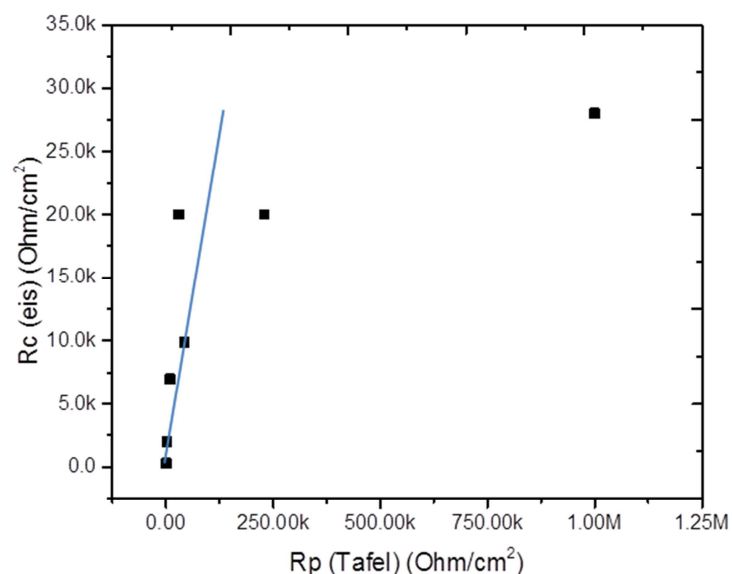
spectroscopie d'impédance électrochimique qui se retrouvent multipliées par 30 et 33 fois respectivement.

Dans le cas du revêtement superhydrophobe B, c'est encore le même film de silicone qui inhibe de façon accrue la corrosion de l'aluminium. En effet cette dernière s'ajoute à celle déjà existante de la couche d'oxyde d'aluminium présente en surface de l'aluminium. Ceci explique pourquoi les valeurs respectives de 20 et 30 k $\Omega$  mesurées pour les résistances à la polarisation et en spectroscopie d'impédance électrochimique des coupons d'aluminium sans recouvrement se trouvent multipliées par un 100.

Dans le cas du revêtement hydrophobe C constitué de nanoparticules isolantes de silicones et de ZnO environ on se retrouve avec un revêtement deux fois plus épais que les revêtements A et B précédents, mais qui contrairement à ces derniers n'est pas superhydrophobe. En raison de la valeur double de son épaisseur, le revêtement C est celui qui démontre les meilleures propriétés anticorrosives pour protéger l'acier et pour les alliages d'aluminium en condition d'eau de mer.

Ces résultats montrent qu'il n'existe aucune relation entre les propriétés anticorrosives des différentes variantes des revêtements développées et leur niveau de mouillabilité, qu'ils soient hydrophobes et superhydrophobes, et ce contrairement à la relation de Meuler précédemment démontrée où leur efficacité à réduire l'adhérence de la glace s'est montrée inversement proportionnelle avec leur niveau de mouillabilité, l'adhérence augmentant à mesure que croît l'angle de contact correspondant au niveau d'hydrophobicité de leur état de surface.

On remarque toutefois à la Figure 101 une relation quasi directe entre les propriétés mesurées en polarisation et en impédance. La seule exception est les films nanocomposites, isolant entièrement les substrats métalliques, montrant des limites aux appareillages utilisés.



**Figure 101 : Résistance à la corrosion des matériaux développés en polarisation (Tafel) et en impédance.**

On peut donc conclure que, compte tenu que tous les revêtements développés possèdent tous un montrent tous un niveau de protection contre la corrosion augmenté par rapport aux surfaces métalliques et ce indépendamment du facteur de réduction de l'adhérence de la glace. De façon générale, les résultats démontrent que les propriétés anticorrosives des tous revêtements développés sont indépendante de leur hydrophobicité, ces dernières étant sinon conservée augmentées. En fonction de leurs propriétés uniques, les revêtements développés pourraient être utilisés pour la protection anticorrosive des surfaces métalliques exposées dans les environnements marins et les embruns marins givrants.

Finalement, l'effet de la glace saline sur la corrosion n'a pas été quantifié dans la présente étude. Toutefois, les essais d'immersion effectués avec l'eau de mer simulent les pires conditions possibles. L'effet de la glace saline sur un revêtement superhydrophobe pourrait être avantageux, car les gouttelettes d'eau peuvent rester liquides plus longtemps pouvant tirer profit de l'effet superhydrophobe et être éjectée du substrat avant de se

solidifier. Ainsi, lors d'une exposition prolongée à la glace d'eau de mer, les effets de la corrosion pourraient être moins importants.

## **7.7. Originalité du travail**

L'originalité de ce travail est basée sur

1. L'utilisation de copolymères hydrophobes pour l'élaboration de revêtement nanostructurés superhydrophobe, qui ont l'avantage d'offrir des propriétés mécaniques de résistance et d'adhérence supérieures qu'un polymère unique.
2. Amélioration de l'équation de Cassie-Baxter en introduisant les hauteurs des micros et des nanorugosités.
3. L'épaisseur de quelques centimètres nécessaires pour qu'il y ait autodélestage d'un substrat recouvert d'un revêtement glaciophobe.
4. Recommandation d'une méthode pour modifier un revêtement déjà existant pour le rendre glaciophobe.

## CHAPITRE 8 : CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Les résultats obtenus dans ce travail et les observations effectuées avec les revêtements développés pour utilisation dans un environnement marin givrant arctique montrent clairement que l'objectif de départ a été atteint, à savoir qu'un revêtement superhydrophobe, i.e. efficace à repousser l'eau à l'état liquide, peut l'être également à diminuer l'adhérence et de façon moindre l'accumulation de l'eau gelée tout en ayant une bonne résistance à la corrosion saline. En effet pour les besoins de cette démonstration, trois nouvelles familles de revêtements micro et nanostructurés et leurs variantes ont été conçues et fabriquées de façon à reproduire les états superficiels superhydrophobes particuliers à la feuille de Lotus. Toutes ces variantes ont été évaluées de façon comparative quant à leur niveau d'hydrophobicité mesuré par l'angle de contact et la fraction d'air en contact avec l'eau en relation avec leur efficacité à réduire l'adhérence et l'accumulation de la glace dans les environnements givrants rencontrés en mer arctique.

À partir des comportements observés, il est possible de tirer les principales conclusions de ce travail de même que de proposer le mécanisme le plus probable expliquant le pourquoi et le comment des effets glaciophobes mesurés. Ces conclusions restent toutefois limitées au type particulier de revêtements composites nanostructurés développés dans cette étude, tous élaborés à partir de monomères de silicone; en effet il est vraisemblable qu'avec des revêtements structurés différemment de l'arrangement observé avec la feuille de Lotus, les mécanismes responsables de la réduction d'adhérence analysés avec des appareillages spécialisés plus performants pourraient être différents. Ces conclusions répondent aux questions posées dans le Chapitre précédent.

### 8.1. Effet Lotus et superhydrophobicité

La faible mouillabilité de la feuille de Lotus, à la surface de laquelle l'eau liquide est fortement repoussée, est attribuable à sa topographie superficielle particulière. En effet,

l'examen des micrographies de la feuille de Lotus fait ressortir les trois éléments distinctifs lui conférant sa faible mouillabilité: 1. Des microrugosités en forme de cylindres hauts de 15  $\mu\text{m}$  légèrement coniques et arrondis à leurs sommets de 10  $\mu\text{m}$  de hauteur; 2. Des nanorugosités de hauteurs inférieures à 1000 nm recouvrant entièrement les parties cylindriques et les espaces intercylindriques; 3. La présence de molécules d'une cire épitaxiale hydrophobes en surface des nanorugosités. Sa superhydrophobicité caractérisée par une valeur d'angle de contact supérieure à 150 ° est attribuable, selon le modèle de Cassie-Baxter, à la présence d'oxygène adsorbée à la surface hydrophobe augmentant la fraction d'air en contact avec l'eau liquide, l'augmentation étant d'autant plus importante que l'angle de contact augmente. Selon l'équation de Cassie-Baxter, la fraction d'air en contact avec l'eau liquide est maximale lorsque l'angle de contact s'approche de sa valeur maximale de 180° où il n'y a plus contact de l'eau avec le substrat.

Dans ce travail, on s'est demandé si la relation de Cassie-Baxter prédisant les fractions d'air et de solide au contact de l'eau serait également applicable au calcul de la fraction solide en contact avec l'eau gelée. En effet si la fraction solide en présence de glace diminue de la même façon qu'avec l'eau liquide, ou selon un mécanisme similaire, on devrait s'attendre à ce qu'un revêtement superhydrophobe sera d'autant plus efficace à réduire l'adhérence et l'accumulation de la glace, que son angle de contact s'approchera de la valeur théorique maximale de 180°. Afin de vérifier cette assertion, trois familles de nouveaux revêtements micro nanostructurés identifiés par les lettres A, B, et C, ont été développés de façon à pouvoir en déterminer l'efficacité glaciophobe en relation avec l'angle de contact particulier à chaque microstructure obtenue.

## **8.2. Conception et fabrication de nouveaux revêtements micros nanostructurés**

Les composés de base utilisés pour la fabrication des nouveaux revêtements sont un mélange de trois monomères de silicone, des nanoparticules de ZnO très résistantes aux UV

enrobées d'un silane le PMHS, tous présentant des radicaux hydrophobes  $-\text{CH}_3$  et  $-\text{Si-O-CH}_3$ . L'idée à la base de la conception des revêtements a été d'y recréer en surface des éléments micros nanostructurés hydrophobes reproduisant l'état superhydrophobe de la feuille de Lotus. Les critères d'optimisation pris en compte pour l'élaboration des revêtements étaient : un angle de contact maximal et une excellente adhérence aux surfaces métalliques.

**Les revêtements A** ont été développés pour application sur l'acier galvanisé. Les microrugosités créées sont celles de la structure de la couche de zinc électrodéposé en surface. Cette dernière a été caractérisée par l'épaisseur de la couche de zinc, elle-même dépendante du temps d'électrodéposition. Pour leur part, les nanorugosités sont celles créées par le film de silicone copolymérisé nanostructuré déposé sur la couche de zinc. Les plus gros agrégats nanostructurés sont plus petits que 100 nm. Pour l'optimisation, on a fait varier les épaisseurs de la couche de zinc en faisant varier les temps d'électrolyse et celle des films de silicone et de ZnO en faisant varier les quantités de monomères en suspension dans le toluène. Un temps optimal de 10 min a été retenu pour l'électrodéposition du zinc, ce dernier maximisant l'angle de contact. Les valeurs d'angle de contact alors mesurées sont:  $2^\circ$  pour l'acier zingué,  $75^\circ$  pour l'acier nettoyé, et entre  $108^\circ$  et à  $155^\circ$  pour les trois variantes des revêtements élaborés, l'angle le plus élevé obtenue avec un film de silicone de 100 nm d'épaisseur.

**Les revêtements B** ont été développés pour application sur un alliage d'aluminium. Les microrugosités superficielles créées sont celles de la microstructure granulaire obtenue par gravure d'un coupon d'aluminium immergé dans un bain de HCl. La valeur moyenne  $R_{\text{rms}}$  de leurs hauteurs mesurée à l'aide d'un profilomètre est fonction du temps de gravure. Les nanorugosités sont pour leur part celles d'un même film nanostructuré de silicone copolymérisé, constitué des mêmes agrégats de 100 nm non observables en microscopie SEM. Pour l'optimisation, on a fait varier les hauteurs des microrugosités en faisant varier les temps de l'attaque chimique et les épaisseurs du film nanostructuré de silicone comme avec le revêtement. La valeur optimale du temps de gravure, donnant l'angle de contact le

plus élevé, est de 8 minutes. Les valeurs de l'angle de contact sont: 30 ° pour l'aluminium après gravure, 75 ° pour l'aluminium nettoyé, entre 108 et 154 ° pour les trois variantes étudiées. Encore une fois l'angle maximal est obtenu avec le film de 100nm.

**Les revêtements C** ont été conçus pour être appliqués indifféremment sur tout substrat dégraissé d'aluminium ou d'acier. Les microrugosités et les nanorugosités sont celles créées par les agrégats de nanoparticules de ZnO rendues hydrophobes qui le composent, dont les diamètres varient entre 100 et 150 nm. L'avantage principal du composé ZnO est celui d'être intrinsèquement résistant au rayonnement UV, comme l'est tout composé fluoro-carboné. Son désavantage toutefois reste celui de n'être pas hydrophobe. Pour devenir hydrophobes, les nanoparticules de ZnO ont dû être fonctionnalisées en les mélangeant dans le toluène avec du PMHS, un silane avec lequel elles réagissent en libérant de l'hydrogène gazeux de façon à se recouvrir en surface de radicaux hydrophobes  $\text{CH}_3\text{-Si-O}$ . Les plus gros agrégats résultant de cette réaction observés en microscopie SEM sont plus petits que 1000 nm. La première variante superhydrophobe produite avec l'angle de contact le plus élevé de 155 ° ne satisfaisait malheureusement pas aux exigences minimales d'adhérence de la norme ASTM. Pour y remédier, on a utilisé comme couche d'apprêt le film nanostructuré de silicone déjà expérimenté avec les revêtements A et B. L'application se fait alors en deux étapes: le mélange de toluène contenant les monomères de silicone est d'abord pulvérisé sur le substrat; immédiatement après alors que le dépôt est encore liquide, on y pulvérise un mélange optimal de nanoparticules de ZnO hydrophobe déposé dans une matrice de silicone; après 24 heures on obtient un produit composite rigide où les nanoparticules de ZnO enrobées de silane sont imbriquées dans le réseau nanostructuré de silicone copolymérisé. Le revêtement C produit de cette façon satisfaisait à la norme ASTM d'adhérence à un substrat, mais ne conserve toutefois pas son superhydrophobicité, devenant seulement hydrophobe avec un angle de contact réduit de 123°.

Tous les revêtements optimisés développés montrent un niveau de résistance à la corrosion beaucoup plus élevé que leur substrat tant en polarisation qu'en impédance



électrochimique. Aucune relation entre l'hydrophobicité et le niveau de résistance à la corrosion n'a été établi. Toutefois, il a été déterminé que la nature chimique de l'interface, à savoir ses propriétés électriques en isolation, son hydrophobicité et la présence d'air, de même que l'épaisseur sont les deux aspects essentiels à respecter pour avoir de bonnes propriétés anticorrosion.

### **8.3. Identification des revêtements jugés les meilleurs**

Les variantes des trois revêtements A, B, et C ont été évaluées de façon comparative quant à la réduction d'adhérence évaluée dans les environnements givrants rencontrés en mer arctique. L'efficacité à réduire l'adhérence de la glace est exprimée en termes de la valeur du facteur ARF déterminé en centrifugeuse par comparaison avec le substrat sans revêtement.

Les autres exigences à satisfaire également qui ont été évalués sont: leur efficacité à réduire la quantité de glace accumulée, leur durabilité et leur applicabilité aux éléments structuraux de grandes dimensions. Au terme de cette évaluation, on a pu identifier les trois revêtements de chaque famille qui ont été jugés les plus performants. En première position, le revêtement superhydrophobe B avec un angle de contact de 154 °, un facteur de réduction l'adhérence de la glace sur l'aluminium de 14 et la quantité accumulée réduite de 5 %, mais difficilement applicable en grande dimension; en seconde position, le revêtement superhydrophobe A avec un angle de contact de 155 ° et un facteur ARF de 6, non-évalué en accumulation et difficilement applicable en grandes dimensions; et en troisième position le revêtement hydrophobe C avec un facteur de réduction de 2.8, applicable facilement en grande échelle, mais ne réduisant pas l'accumulation.

#### **8.4. Adhérence de la glace, mouillabilité, micro et nanorugosités.**

Les résultats obtenus démontrent que les valeurs d'adhérence à la glace des revêtements développés respectent parfaitement la relation de Meuler, qui relie la contrainte d'adhérence de la glace à l'angle de contact via  $1+\cos(\theta)$ , ce dernier terme correspondant au travail nécessaire pour arracher une goutte d'eau. Suivant cette relation, plus l'angle de contact est grand plus la contrainte d'adhérence à la glace est diminuée.

On remarque d'autre part que tous les revêtements développés respectent l'équation de Cassie-Baxter, cette dernière reliant l'angle de contact à la fraction solide. Selon cette équation, plus la fraction solide est faible, plus la fraction d'air adsorbée est élevée, donc plus l'angle de contact sera élevé. Toutefois, elle ne peut être directement appliquée à l'adhérence de la glace, car elle reste localisée à une ligne unidimensionnelle 1D sur la surface géométrique, laquelle ne représente pas la vraie surface, car elle ne prend pas en compte les effets réels des hauteurs des microrugosités ( $R_{rms}$ ) ni de celles des nanorugosités. À partir d'un modèle 2D pour décrire l'interface, on peut en représenter les hauteurs des microrugosités et des nanorugosités. En calculant le ratio des hauteurs des microrugosités à celles des hauteurs des nanorugosités, on remarque qu'un faible ratio, aussi petit que 5, serait nécessaire pour obtenir un angle de contact en haut de  $150^\circ$ . Toutefois, un ratio encore plus élevé serait nécessaire pour avoir un ARF encore plus élevé, et donc une adhérence encore beaucoup plus faible.

Ce scénario, où l'interface 2D d'un revêtement superhydrophobe est modélisée, permet d'identifier les deux mécanismes responsables de leur adhérence à la glace soient :

1. l'effet d'ancrage diminué par la présence de nanorugosités hydrophobes recouvrant les microrugosités pouvant adsorber de l'air et
2. L'effet de la quantité d'air adsorbé sur la structure de l'interface, à savoir que pour des angles de contact égaux, plus la quantité d'air adsorbé augmente dans la microstructure plus l'adhérence y serait diminuée.

## **8.5. Hydrophobicité, réduction de la quantité de glace accumulée et autodélestage**

Les essais d'accumulation en embruns marins à -20 °C ont permis d'observer deux modes distincts de glaçage sur les cylindres collecteurs selon que le revêtement est superhydrophobe ou hydrophobe et hydrophile. En effet, les cylindres recouverts du meilleur revêtement B superhydrophobe sont ceux qui ont accumulé le moins de glace lorsque comparés aux mêmes collecteurs non traités ou hydrophobes, la diminution mesurée étant de 5 %, une valeur significative compte tenu de l'erreur statistique. Cette diminution peut s'expliquer par le fait que les gouttelettes d'eau surfondue vont rouler sans y adhérer à cause de la nature superhydrophobe.

Toutefois, comme le revêtement superhydrophobe ne réduit que faiblement la quantité de glace accumulée sur un collecteur, cette dernière doit être très importante pour qu'il y ait autodélestage. Sur la base de calculs effectués à partir des forces de gravité agissant sur un dépôt de glace accolé à un cylindre, les meilleurs revêtements glaciophobes devraient avoir un ARF d'au moins 100 pour que : 1. L'adhérence soit réduite de 99%; et 2. L'autodélestage des collecteurs fixes se produise avec des dépôts de glace de quelques centimètres d'épaisseurs.

## **8.6. Recommandations**

Le développement des revêtements micro et nanostructurés en vue de réduire l'adhérence et l'accumulation de la glace sur les équipements et autres éléments structuraux exposés au givrage, tout en minimisant leur dégradation, est en constante évolution. Ce sujet est source de préoccupation des industries qui doivent travailler et opérer en régions maritimes arctiques. À ce jour, aucun produit révolutionnaire ne satisfait actuellement à toutes les exigences d'un revêtement parfaitement glaciophobe à savoir : aucune adhérence et aucune accumulation de glace, résistance mécanique et rigidité élevée et faible niveau de

dégradation. Dans ce contexte, on se doit d'approfondir davantage la compréhension des mécanismes en jeu dans l'adhérence et l'accumulation de la glace sur des substrats variés en relation avec leurs états de surface hydrophobes et superhydrophobes. Donc sur la base des résultats obtenus, il est possible de suggérer les principales recommandations suivantes.

1. Modéliser de façon analytique l'adhérence et l'accumulation de la glace compte tenu entre autres des propriétés physico-chimiques des surfaces particulières au substrat; et les valider avec des finis de surface de revêtements hydrophobes applicables sur les alliages industriels avec des micro- et nanorugosités produites de façon à être quantifiable, quant à la hauteur et l'espacement.
2. Disposer de l'appareillage permettant l'étude de l'effet l'air adsorbé à l'interface sur l'adhérence de la glace.
3. Explorer de nouvelles avenues ou solutions potentiellement efficaces à mitiger l'accumulation de givre, par exemple en développant des systèmes de mitigation hybrides mécanique et/ou thermique, jumelables à un revêtement ce qui le rendrait plus efficace.
4. Rédiger des publications scientifiques proposant des procédures expérimentales normalisées permettant l'évaluation des revêtements dans des conditions représentatives de celles des embruns marins givrants.

## RÉFÉRENCES

1. Ryerson, C.C., Assessment of Superstructure Ice Protection as Applied to Offshore Oil Operations Safety, Report 1. 2008, CRREL. p. 156.
2. Makkonen, L., Formation of Spray Ice on Offshore Structures, in International Association of Hydraulic Engineering and Research, Ice Symposium, IAHR, Editor. 1988: Sapporo. p. 708-739.
3. Laforte, J.L., Allaire, M.A., and Asselin, D., *État de l'art du déglacage des conducteurs et des câbles aériens*. 1994, Groupe de recherche en Ingénierie de l'environnement Atmosphérique. p. 107.
4. Laforte, J.L., M.A. Allaire, and J. Laflamme, *State-of-the-Art on Power Line De-Icing*. Atmospheric Research, 1998. **46**: p. 143-158.
5. Ryerson, C.C., *Ship Superstructure Icing Climatology of Coastal Eastern North America*. Proceedings of the 48<sup>th</sup> Annual Eastern Snow Conference, Guelph, ON, Canada, 1991: p. 201-211.
6. Brassard, J.D., et al., Nano-micro structured superhydrophobic zinc coating on steel for prevention of corrosion and ice adhesion. J Colloid Interface Sci, 2015. **447**(0): p. 240-7.
7. Wilson, P.W., et al., Inhibition of ice nucleation by slippery liquid-infused porous surfaces (SLIPS). Phys Chem Chem Phys, 2013. **15**(2): p. 581-5.
8. Xiao, J. and S. Chaudhuri, Design of Anti-Icing Coatings Using Supercooled Droplets As Nano-to-Microscale Probes. Langmuir, 2012. **28**(9): p. 4434-4446.
9. Davis, A., et al., *Superhydrophobic Nanocomposite Surface Topography and Ice Adhesion*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014. **6**(12): p. 9272-9279.
10. Eberle, P., et al., Rational nanostructuring of surfaces for extraordinary icephobicity. Nanoscale, 2014.
11. Lv, J., et al., *Bio-Inspired Strategies for Anti-Icing*. ACS Nano, 2014. **8**(4): p. 3152-3169.
12. Barthlott, W. and C. Neinhuis, Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. Planta, 1997. **202**(1): p. 1-8.
13. Neinhuis, C. and W. Barthlott, Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces. Annals of Botany, 1997. **79**(6): p. 667-677.
14. Young, T., *An Essay on the Cohesion of Fluids*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1805. **95**: p. 65-87.
15. Wenzel, R.N., *Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water*. Ind. Eng. Chem., 1936. **28**: p. 988-994.
16. Cassie, A.B.D. and S. Baxter, *Wettability of porous surfaces*. Trans. Faraday Soc., 1944. **40**: p. 546-551.
17. de Gennes, P.G., F. Brochard-Wyart, and D. Quere, *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*. 2013: Springer New York.

18. Ahmad, Z., S. Rehman, and M. Ahsan, *Methods of fabrication of superhydrophobic engineering surfaces: A review*. International Review of Mechanical Engineering, 2009. **3**(3): p. 312-321.
19. Fillion, R.M., A.R. Riahi, and A. Edrisy, *A review of icing prevention in photovoltaic devices by surface engineering*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014. **32**(0): p. 797-809.
20. Brassard, J.D., D.K. Sarkar, and J. Perron, *Studies of drag on the nanocomposite superhydrophobic surfaces*. Applied Surface Science, 2015. **324**: p. 525-531.
21. Huang, Y., et al., Corrosion resistance properties of superhydrophobic copper surfaces fabricated by one-step electrochemical modification process. Applied Surface Science, 2013. **282**(0): p. 689-694.
22. Sarkar, D.K. and M. Farzaneh, *Superhydrophobic coatings with reduced ice adhesion*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2009. **23**(9): p. 1215-1237.
23. Huang, Y., D.K. Sarkar, and X. Grant Chen, Superhydrophobic aluminum alloy surfaces prepared by chemical etching process and their corrosion resistance properties. Applied Surface Science, 2015. **356**: p. 1012-1024.
24. Saleema, N., et al., Chemical nature of superhydrophobic aluminum alloy surfaces produced via a one-step process using fluoroalkyl-silane in a base medium. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011. **3**: p. 4775-4781.
25. Saleema, N., et al., *Superhydrophobic Aluminum Alloy Surfaces by a Novel One-Step Process*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010. **2**(9): p. 2500-2502.
26. Sarkar, D.K., M. Farzaneh, and R.W. Paynter, Superhydrophobic properties of ultrathin rf-sputtered Teflon films coated etched aluminum surfaces. Materials letters, 2008. **62**(8-9): p. 1226-1229.
27. Zheng, S., et al., Fabrication of self-cleaning superhydrophobic surface on aluminum alloys with excellent corrosion resistance. Surface and Coatings Technology, 2015. **276**: p. 341-348.
28. Feng, J., M.T. Tuominen, and J.P. Rothstein, Hierarchical Superhydrophobic Surfaces Fabricated by Dual-Scale Electron-Beam-Lithography with Well-Ordered Secondary Nanostructures. Advanced Functional Materials, 2011. **21**(19): p. 3715-3722.
29. Shiu, J.-Y., et al., Fabrication of Tunable Superhydrophobic Surfaces by Nanosphere Lithography. Chemistry of Materials, 2004. **16**(4): p. 561-564.
30. Brinker, C.J. and G.W. Scherer, *Sol-gel science*. 1990. Medium: X; Size: Pages: (912 p).
31. Brassard, J.D., D.K. Sarkar, and J. Perron, *Fluorine Based Superhydrophobic Coatings*. Applied Sciences, 2012. **2**(2): p. 453-464.
32. Brassard, J.D., D.K. Sarkar, and J. Perron, *Synthesis of Monodisperse Fluorinated Silica Nanoparticles and Their Superhydrophobic Thin Films*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011. **3**(9): p. 3583-3588.
33. Mahadik, S., et al., *Thermally stable and transparent superhydrophobic sol-gel coatings by spray method*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2012. **63**(3): p. 580-586.

34. Zhang, X., et al., Polyelectrolyte Multilayer as Matrix for Electrochemical Deposition of Gold Clusters: Toward Super-Hydrophobic Surface. *Journal of the American Chemical Society*, 2004. **126**(10): p. 3064-3065.
35. Huang, Y., D.K. Sarkar, and X.G. Chen, *A one-step process to engineer superhydrophobic copper surfaces*. *Materials letters*, 2010. **64**(24): p. 2722-2724.
36. Zhu, J., et al., Synthesis and characterization of superhydrophobic silica and silica/titania aerogels by sol-gel method at ambient pressure. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009. **342**(1-3): p. 97-101.
37. Guo, X., et al., One-Step Hydrothermal Crystallization of a Layered Double Hydroxide/Alumina Bilayer Film on Aluminum and Its Corrosion Resistance Properties. *Langmuir*, 2009. **25**(17): p. 9894-9897.
38. Liu, H., et al., *Preparation of Superhydrophobic Coatings on Zinc as Effective Corrosion Barriers*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009. **1**(6): p. 1150-1153.
39. Ishizaki, T., Y. Masuda, and M. Sakamoto, Corrosion Resistance and Durability of Superhydrophobic Surface Formed on Magnesium Alloy Coated with Nanostructured Cerium Oxide Film and Fluoroalkylsilane Molecules in Corrosive NaCl Aqueous Solution. *Langmuir*, 2011. **27**(8): p. 4780-4788.
40. Li, X., et al., Fabrication of superhydrophobic surface with improved corrosion inhibition on 6061 aluminum alloy substrate. *Applied Surface Science*, 2015. **342**(0): p. 76-83.
41. Ejenstam, L., et al., Long-term corrosion protection by a thin nano-composite coating. *Applied Surface Science*.
42. Tourkine, P., M. Le Merrer, and D. Quéré, *Delayed Freezing on Water Repellent Materials*. *Langmuir*, 2009. **25**(13): p. 7214-7216.
43. Alizadeh, A., et al., *Dynamics of Ice Nucleation on Water Repellent Surfaces*. *Langmuir*, 2012. **28**(6): p. 3180-3186.
44. Saleema, N., et al., *Prevention of Ice Accretion on Aluminum Surfaces by Enhancing Their Hydrophobic Properties*. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2011. **25**(1-3): p. 27-40.
45. Ryzhkin, I.A. and V.F. Petrenko, *Physical Mechanisms Responsible for Ice Adhesion*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997. **101**(32): p. 6267-6270.
46. Laforte, C., Étude de l'adhérence de la glace sur des solides à caractère glaciophobe, in *Sciences appliquées*. 2001, Université du Québec à Chicoutimi: Chicoutimi, PQ. p. 152.
47. Cao, L., et al., *Anti-Icing Superhydrophobic Coatings*. *Langmuir*, 2009. **25**(21): p. 12444-12448.
48. Boinovich, L.B., et al., *Durable Icephobic Coating for Stainless Steel*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013. **5**(7): p. 2549-2554.
49. Zheng, L., et al., Exceptional Superhydrophobicity and Low Velocity Impact Icephobicity of Acetone-Functionalized Carbon Nanotube Films. *Langmuir*, 2011. **27**(16): p. 9936-9943.

50. Menini, R. and M. Farzaneh, *Elaboration of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PTFE Icephobic Coatings for Protecting aluminium surfaces*. Surface and Coatings Technology, 2009. **203**: p. 1941-1946.
51. Foroughi Mobarakeh, L., R. Jafari, and M. Farzaneh, *The ice repellency of plasma polymerized hexamethyldisiloxane coating*. Applied Surface Science, 2013. **284**(0): p. 459-463.
52. Wang, Y., et al., *Verification of Icephobic/Anti-icing Properties of a Superhydrophobic Surface*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013. **5**(8): p. 3370-3381.
53. Yang, J. and W. Li, Preparation of superhydrophobic surfaces on Al substrates and the anti-icing behavior. Journal of Alloys and Compounds, 2013. **576**(0): p. 215-219.
54. Chernyy, S., et al., Superhydrophilic polyelectrolyte brush layers with imparted anti-icing properties: effect of counter ions. ACS Appl Mater Interfaces, 2014. **6**(9): p. 6487-96.
55. Momen, G. and M. Farzaneh, Facile approach in the development of icephobic hierarchically textured coatings as corrosion barrier. Applied Surface Science, 2014. **299**(0): p. 41-46.
56. Rao, S.M., The Effectiveness of Silane and Siloxane Treatments on the Superhydrophobicity and Icephobicity of Concrete Surfaces. 2013.
57. Pang, H., et al., Long-term hydrophobicity and ice adhesion strength of latex paints containing silicone oil microcapsules. Journal of Adhesion Science and Technology, 2013. **27**(1): p. 46-57.
58. Tarquini, S., et al., Investigation of ice shedding properties of superhydrophobic coatings on helicopter blades. Cold Regions Science and Technology, 2014. **100**(0): p. 50-58.
59. He, Y., et al., Reducing ice adhesion by hierarchical micro-nano-pillars. Applied Surface Science, 2014(0).
60. Dou, R., et al., *Anti-icing Coating with an Aqueous Lubricating Layer*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014.
61. Bharathidasan, T., et al., Effect of wettability and surface roughness on ice-adhesion strength of hydrophilic, hydrophobic and superhydrophobic surfaces. Applied Surface Science, 2014. **314**: p. 241-250.
62. Yu, D., et al., Preparation and evaluation of hydrophobic surfaces of polyacrylate-polydimethylsiloxane copolymers for anti-icing. Progress in Organic Coatings, 2013. **76**(10): p. 1435-1444.
63. Wang, C., et al., Laboratory Test for Ice Adhesion Strength Using Commercial Instrumentation. Langmuir, 2013. **30**(2): p. 540-547.
64. Susoff, M., et al., Evaluation of icephobic coatings—Screening of different coatings and influence of roughness. Applied Surface Science, 2013. **282**(0): p. 870-879.
65. Li, W., et al., In situ growth of superhydrophobic and icephobic films with micro/nanoscale hierarchical structures on the aluminum substrate. Journal of Colloid and Interface Science, 2013. **410**(0): p. 165-171.



66. Gohardani, O. and D.W. Hammond, Ice adhesion to pristine and eroded polymer matrix composites reinforced with carbon nanotubes for potential usage on future aircraft. *Cold Regions Science and Technology*, 2013. **96**(0): p. 8-16.
67. Cano, R.J., et al., Characterization of an Ice Adhesion Reduction Coating for the Space Shuttle Liquid Hydrogen and Liquid Oxygen Umbilical Systems. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2012. **26**(4-5): p. 621-649.
68. Andersson, L.-O., C.-G. Golander, and S. Persson, *Ice adhesion to rubber materials*. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1994. **8**(2): p. 117-132.
69. Fortin, G., A. Beisswenger, and J. Perron, Centrifuge Adhesion Test to Evaluate Icephobic Coatings, in 2<sup>nd</sup> AIAA Atmospheric and Space Environments Conference. 2010, AIAA: Toronto, ON. p. 1-11.
70. Laforte, C., Icephobic Material Centrifuge Adhesion Test. IWAIS XI,, 2005.
71. Laforte, C. and A. Beisswenger, Icephobic Material Centrifuge Adhesion Test, in 11<sup>th</sup> International Workshop on Atmospheric Icing on Structures. 2005: Montreal, PQ (Canada).
72. Dotan, A., et al., *The Relationship between Water Wetting and Ice Adhesion*. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2009. **23**(15): p. 1907-1915.
73. Kulinich, S.A. and M. Farzaneh, *Ice adhesion on super-hydrophobic surfaces*. *Applied Surface Science*, 2009. **255**(18): p. 8153-8157.
74. Jafari, R., R. Menini, and M. Farzaneh, Superhydrophobic and icephobic surfaces prepared by RF-sputtered polytetrafluoroethylene coatings. *Applied Surface Science*, 2010. **257**(5): p. 1540-1543.
75. Farhadi, S., M. Farzaneh, and S.A. Kulinich, *Anti-icing performance of superhydrophobic surfaces*. *Applied Surface Science*, 2011. **257**(14): p. 6264-6269.
76. Ghalmi, Z. and M. Farzaneh, Durability of nanostructured coatings based on PTFE nanoparticles deposited on porous aluminum alloy. *Applied Surface Science*, 2014. **314**(0): p. 564-569.
77. Ehl, R.G. and A.J. Ihde, *Faraday's electrochemical laws and the determination of equivalent weights*. *Journal of Chemical Education*, 1954. **31**(5): p. 226.
78. Quéré, D., *Non-sticking drops*. *Reports on Progress in Physics*, 2005. **68**(11): p. 2495.
79. ASTM-D3359-02, 2004. Annual Book of ASTM Standards, 06.01. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, pp. 397–403..
80. Stern, M. and A.L. Geary, *Electrochemical Polarization: I . A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1957. **104**(1): p. 56-63.
81. Associates, S., *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Powerful and Cost-Effective Tool for Fuel Cell Diagnostics*, I. Scribner Associates, Editor. 2015: North Carolina.
82. Berger, F., J. Delhalle, and Z. Mekhalif, Undec-10-ene-1-thiol multifunctional molecular layer as a junction between metallic zinc and polymer coatings on steel. *Electrochimica Acta*, 2009. **54**(26): p. 6464-6471.

83. Baik, D.S. and D.J. Fray, *Electrodeposition of zinc from high acid zinc chloride solutions*. Journal of Applied Electrochemistry, 2001. **31**(10): p. 1141-1147.
84. Zhao, N., et al., Combining Layer-by-Layer Assembly with Electrodeposition of Silver Aggregates for Fabricating Superhydrophobic Surfaces. Langmuir, 2005. **21**(10): p. 4713-4716.
85. Safaee, A., D.K. Sarkar, and M. Farzaneh, Superhydrophobic properties of silver-coated films on copper surface by galvanic exchange reaction. Applied Surface Science, 2008. **254**: p. 2493–2498.
86. Ogihara, H., T. Katayama, and T. Saji, One-step electrophoretic deposition for the preparation of superhydrophobic silica particle/trimethylsiloxysilicate composite coatings. Journal of Colloid and Interface Science, 2011. **362**(2): p. 560-566.
87. JCPDS 00-04-0831
88. Iacob, C., et al., *Charge transport and diffusion of ionic liquids in nanoporous silica membranes*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010. **12**(41): p. 13798-13803.
89. Li, J., et al., A simple solution-immersion process for the fabrication of superhydrophobic cupric stearate surface with easy repairable property. Applied Surface Science, 2011. **258**(5): p. 1772-1775.
90. Meuler, A.J., et al., *Relationships between Water Wettability and Ice Adhesion*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010. **2**(11): p. 3100-3110.
91. Fresnais, J., J.P. Chapel, and F. Poncin-Epaillard, *Synthesis of transparent superhydrophobic polyethylene surfaces*. Surface and Coatings Technology, 2006. **200**(18–19): p. 5296-5305.
92. Kulinich, S.A. and M. Farzaneh, *On ice-releasing properties of rough hydrophobic coatings*. Cold Regions Science and Technology, 2011. **65**(1): p. 60-64.
93. Zou, M., et al., *Effects of surface roughness and energy on ice adhesion strength*. Applied Surface Science, 2011. **257**(8): p. 3786-3792.
94. Al JCPDS # [01-085-1327]
95. Cu JCPDS # [04-0836]
96. Materials, A.S.f.T.a., D3359-02 Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test. 2004.
97. Chen, J., et al., *Superhydrophobic surfaces cannot reduce ice adhesion*. Applied Physics Letters, 2012. **101**(11): p. 111603-3.

## ANNEXE A

Calculs de la contrainte normale par rapport à l'accroissement de l'épaisseur

$$\sigma = Mc / I$$

Équation 3

$$M = F * E/2$$

Équation 4

$$F = \rho * E * L * D * g$$

Équation 5

$$c = D / 2$$

Équation 6

$$I = L * D^3 / 12$$

Équation 7

Où :

M : Moment (N\*m)

I : Inertie (m<sup>4</sup>)

c : centroïde (m)

F : force (N)

$\rho$  : densité de la glace (0.9 kg/m<sup>3</sup>)

E : épaisseur du dépôt (m)

L : longueur du dépôt (0.35 m)

D : Diamètre du cylindre (largeur du dépôt) (0.0254 m)

g : Constante d'accélération gravitationnelle,  $9.81 \text{ m/s}^2$

